

Reaktionen von Halogen-Addukten der Dialkylsulfide

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Werner Lutz
aus Weßlar

Gießen 1971

Reaktionen von Halogen-Addukten der Dialkylsulfide

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Werner Lutz

aus Weßlar

Gießen 1971



D 26

Dekan: Professor Dr. H. Boerner

I. Berichterstatter: Professor Dr. J. Gosselck

II. Berichterstatter: Professor Dr. F. Kröhnke

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1971

Meinen Eltern

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis:

A.	ALLGEMEINER TEIL	Seite
I.	Einleitung	1
II.	Problemstellung	5
III.	Darstellung von Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen	9
IV.	Einwirkung von Aminen auf Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze	18
V.	Reaktionen von Chlor-dimethyl-sulfoniumsalzen mit Phenolen	25
VI.	Reaktionen von Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat mit Phenylacetylen	33
VII.	Reaktionen von Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat mit Thioäthern	40
VIII.	Reaktionen mit Dibrom-dialkylsulfiden	50
IX.	Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3)	61
X.	Versuche zur Darstellung von Cyclopropyl-sulfoniumsalzen	65
XI.	Zusammenfassung	71
B.	EXPERIMENTELLER TEIL	73



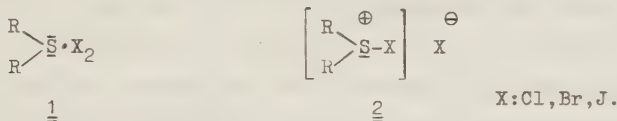
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545904_0029

A. ALLGEMEINER TEIL

I. EINLEITUNG

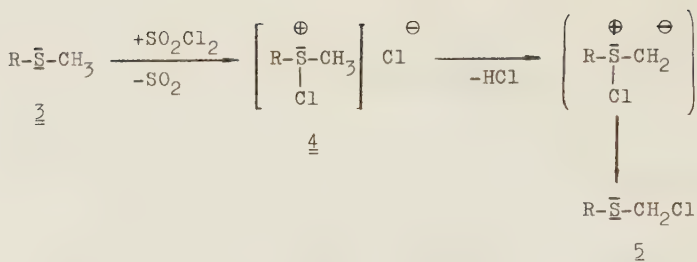
Die Frage, ob die Halogenadditionsprodukte¹⁾ der Dialkylsulfide 1 heteropolar gebaut und als Halogen-dialkyl-sulfonium-halogenide 2 anzusehen sind, konnte bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden^{2,3)}.



Bei der Darstellung von α -Chlorthioäthern 5 gelang es in einigen Fällen ein Chloradditionsprodukt 4 der Dialkylsulfide 3 als reaktive Zwischenstufe zu isolieren^{4,5,6)}(Gl.1).

-
- 1) A.Cahours, Liebigs Ann.Chem. 135,355 (1865).
 - 2) G.M.Bennet u. F.S.Statham, J.chem.Soc. [London] 1931, 1690.
 - 3) K.A.Jensen, Z.anorg.allg.Chem. 250,245 (1943).
 - 4) H.Böhme u. H.Gran, Liebigs Ann.Chem. 577,68 (1952).
 - 5) H.Böhme, H.Fischer u. R.Frank, Liebigs Ann.Chem. 563,54 (1949).
 - 6) F.G.Bordwell u. B.M.Pitt, J.Amer.chem.Soc. 77,572 (1955).

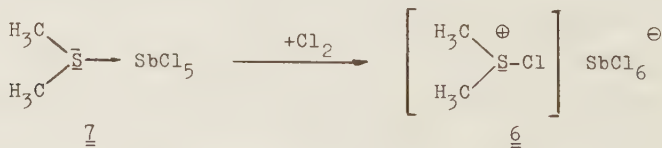
* Diese Verbindungen werden z.T. auch als S-Halogeno-dialkyl-sulfonium-halogenide bezeichnet. In dieser Arbeit wird die oben genannte Bezeichnung beibehalten.



Gleichung 1

Durch Umsetzung des Dibrom-dimethylsulfids mit Natriumperchlorat, Natriumfluoroborat und Calciumnitrat wurden die ersten Vertreter der Halogen-dialkyl-sulfoniumsalze, das Brom-dimethyl-sulfonium-perchlorat, -nitrat und -fluoroborat, von Böhme und Boll⁷⁾ erhalten. Die Verbindungen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich nach kurzer Zeit.

Meerwein et al.⁸⁾ fanden, daß das Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (6) in sehr guten Ausbeuten durch Einwirkung von Chlor oder Sulfurylchlorid auf das Dimethylsulfid-Antimonpentachlorid-Addukt (7) in Methylenchlorid als Lösungsmittel erhalten wird (Gl.2).

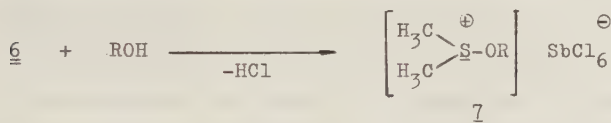


Gleichung 2

7) H.Böhme u. E.Boll, Z.anorg.allg.Chem. 209,17 (1957).

8) H.Meerwein, K.F.Zenner u. R.Gipp, Liebigs Ann.Chem. 688,67 (1965).

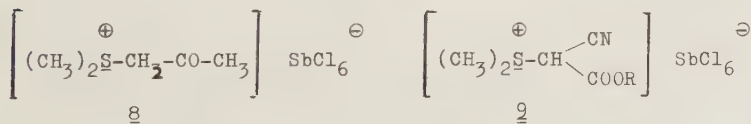
Die Verbindung 6 ist stabil und kaum feuchtigkeitsempfindlich. Die Chlor-dimethyl-sulfoniumsalze sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen. Im allgemeinen tritt das Chloratom als Anion aus und 6 reagiert analog den Sulfenyl-halogeniden⁹⁾ mit den verschiedensten CH-aciden Verbindungen. Mit Alkoholen reagiert 6 unter Chlorwasserstoffentwicklung zu Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen 7 (Gl.3).



R: C₂H₅, C₃H₇, iso C₃H₇.

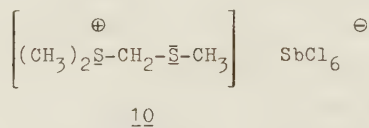
Gleichung 3

CH-acide Verbindungen wie Aceton und Cyanessigester, bilden die Sulfoniumsalze 8 und 9.

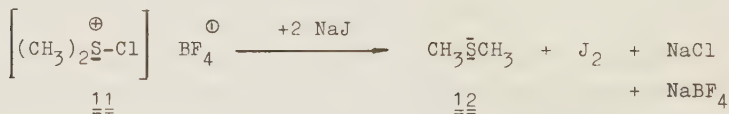


9) N.Kharasch, S.J.Potempa u. H.L.Wehrmeister, Chem. Reviews

Ungewöhnlich ist dagegen die glatte Reaktion von 6 mit Dimethylsulfid zum Dimethyl-methylmercaptomethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (10).



Meerwein et.al. konnten außerdem feststellen, daß gelegentlich das Chloratom als Kation abgelöst wird. Aus einer Lösung von Natriumjodid in Acetonitril wird durch das Chlor-dimethyl-sulfonium-fluoroborat (11) unter Bildung von Dimethylsulfid (12) Jod abgeschieden (Gl.4).

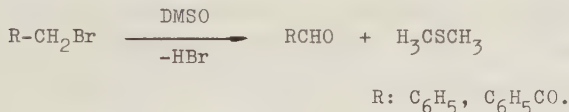


Gleichung 4

II. Problemstellung

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten zur Chemie des Dimethylsulfoxids (DMSO) erschienen^{10,11)}.

Kornblum et al.^{12,13)} stellten fest, daß DMSO ein ausgezeichnetes und mildes Oxidationsmittel zur Darstellung von Carbonylverbindungen aus Phenacyl- und Benzylbromiden ist (Gl.5).



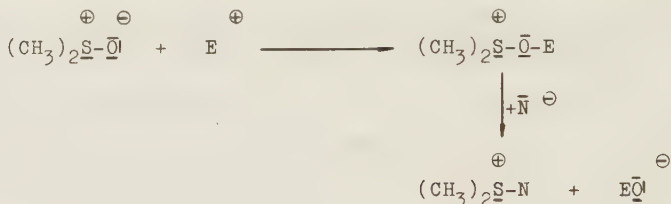
Gleichung 5

Als Zwischenstufe wurden Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze 7 angenommen, die später in einigen Fällen als stabile Tetraphenylborate nachgewiesen wurden¹⁴⁾.

Eine eingehende Betrachtung sämtlicher Oxidationen mit DMSO läßt diese, trotz ihrer Vielzahl, auf zwei Grundreaktionen zurückführen:

-
- 10) W.W.Epstein u. F.W.Swart, Chem.Reviews 67,247 (1967).
 11) T.Durst, in E.C.Taylor-H.Wynberg, Organic Chemistry, Vol.6, S.286, John Wiley and Sons, Inc., 1969.
 12) N.Kornblum,J.W.Powers,G.J.Anderson,W.J.Jones,H.O.Larson,
O.Levand u. W.M.Weaver, J.Amer.chem.Soc. 79,6562 (1957).
 13) N.Kornblum,W.J.Jones u. G.J.Anderson, J.Amer.chem.Soc. 81,4113 (1959).
 14) D.H.R.Barton,B.J.Gardner u. R.H.Wightmann, J.chem.Soc. [London] 1964, 1855

Die ursprüngliche "Kornblum-Oxidation" wird durch den nukleophilen Angriff des Sauerstoffs vom DMSO am Alkylhalogenid eingeleitet. Anders verlaufen die Reaktionen der zweiten weitaus größeren Gruppe. Hier wird DMSO zunächst mit einem elektrophilen Partner "aktiviert" und bei der anschließenden nukleophilen Reaktion tritt der elektrophile Partner mit dem Sauerstoffatom des DMSO nukleofug aus (Gl.6).

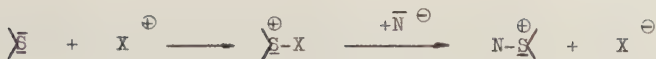


E: Elektrophiler Partner

N: Nukleophiler Partner

Gleichung 6

1. Da dem DMSO bei diesen Reaktionen nicht mehr die ursprüngliche Funktion, nämlich seinen Sauerstoff zu übertragen, zukommt, kann man die "aktivierte" Stufe dadurch vereinfachen, daß die Gruppe -OE zusammengefaßt und mit -X bezeichnet wird. Daraus folgt, daß als eigentlicher Grundkörper der Reaktion das Dimethylsulfid angesehen werden kann. Diese Reaktionen sollten also auch dann möglich sein, wenn Dimethylsulfid mit einem elektrophilen Partner zu einem Sulfoniumsalz reagiert und in der folgenden nukleophilen Reaktion mit dem Elektronen-paar wieder austritt (Gl.7).

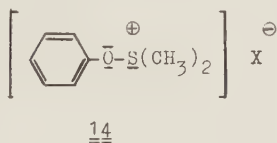
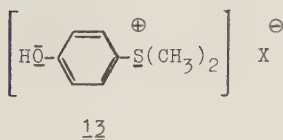


Gleichung 7

X: Halogen

Ein solcher Reaktionsverlauf ist bei Dihalogen-dimethylsulfid und den definierten Halogen-dimethyl-sulfoniumsalzen 6 zu erwarten. Die Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen ist damit primär eine Frage der Darstellung von Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen 7, die anschließend in Gegenwart von Basen zu Carbonylverbindungen reagieren. Am Beispiel verschiedener Alkohole sollte diese Möglichkeit geprüft werden.

2. Überträgt man diese Vorstellung auf die Reaktion mit Phenol, so sind als Endprodukte die Verbindungen 13 und 14 denkbar.



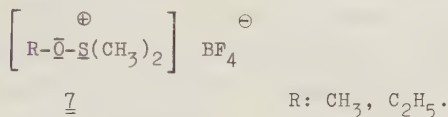
3. Unter der Voraussetzung, daß 6 mit CH-aciden Verbindungen reagiert (Gl.3), sollte mit Phenylacetylen die Darstellung von Phenyl-äthynyl-dimethyl-sulfoniumsalz untersucht werden.

4. Die Reaktionen der Cyclopropane werden von der recht beträchtlichen inneren Spannung des Dreirings beeinflusst. Diese ist auch für die erhöhte Acidität der Cyclopropane verantwortlich. Es sollte untersucht werden, ob 6 mit Cyclopropanen reagiert und damit eine einfache Synthese der Cyclopropyl-sulfoniumsalze möglich ist.

5. Die recht ungewöhnliche Reaktion von 6 mit Dimethylsulfid zu 10 sollte auf andere Thioäther übertragen werden.

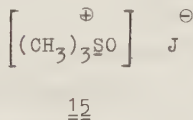
III. Darstellung von Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen

Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze 7 wurden von Meerwein et al.^{15,16)} durch Umsetzung von Trimethyl- bzw. Triäthyl-oxonium-fluoroborat mit DMSO erhalten.



Es konnte von den genannten Autoren außerdem gezeigt werden, daß Silber-fluoroborat in Verbindung mit Brom- und Jodalkylen ein wirksames Alkylierungsmittel für Verbindungen ist, die mit Dialkylsulfaten und mit Halogenalkylen allein nicht reagieren.

Beim Erhitzen von DMSO und Methyljodid erhielten Kuhn und Trischmann¹⁷⁾ Trimethyl-sulfoxonium-jodid (15).



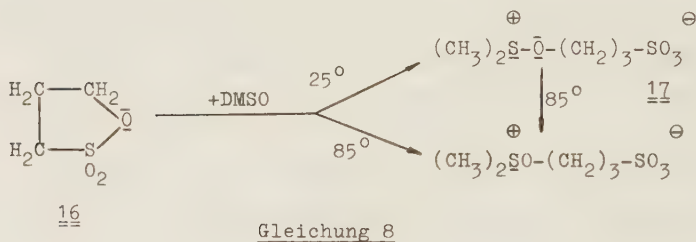
15) H.Meerwein, V.Hederich u. K.Wunderlich, Arch.Pharmaz.Ber. dtsch.pharmaz.Ges. 291, 541 (1958).

16) H.Meerwein, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VI/3, S.360, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.

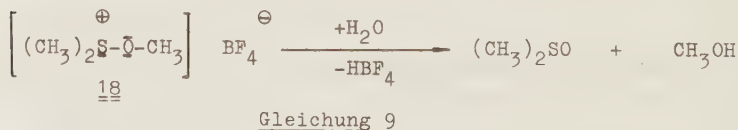
17) R.Kuhn u. H.Trischmann, Liebigs Ann.Chem. 611, 117 (1958).

Diese Reaktion wurde von Smith und Winstein¹⁸⁾ näher untersucht. Sie stellten fest, daß zunächst kinetisch kontrolliert eine O-Alkylierung stattfindet, aber unter den Reaktionsbedingungen findet sofort Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren S-Alkylierungsprodukt statt.

Die Reaktion von 1,3-Propan-sulton (16) mit DMSO¹⁹⁾ gibt bei Zimmertemperatur das isolierbare O-Alkylierungsprodukt 17. Die Isomerisierung von 17 gelingt in DMSO bei 85° (Gl.8).



Während sich Trimethyl-sulfoxoniumsalze 15 unverändert aus Wasser umkristallisieren lassen, wird das isomere Methoxy-dimethyl-sulfonium-fluoroborat (18) in Wasser zu DMSO und Methanol hydrolysiert (Gl.9).



18) S.G.Smith u. S.Winstein, Tetrahedron 3,317 (1958).

19) G.Natus u. E.J.Goethals, Bull.Soc.Chim.Belg. 74,450 (1965).

Auch das aus dem Fluoroborat 18 durch Umsetzung mit Natriumjodid in Acetonitril entstehende Methoxy-dimethyl-sulfonium-jodid ist sehr unbeständig und zersetzt sich unter Jodabscheidung.

Im Gegensatz zu den C-S Bindungen ist die Alkoxygruppe locker gebunden und kann ähnlich wie bei Acetalen und Orthosäureestern leicht gespalten werden.

Meerwein et.al.⁸⁾ konnten zeigen, daß Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (6) mit Äthanol und Propanol glatt in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze gibt (Gl.3). Damit ist ein neuer und einfacher Weg zur Darstellung dieser Verbindungen aufgezeigt, der die direkte Darstellung beliebiger Alkoxy-sulfoniumsalze erlaubt.

Um weitere Kenntnisse über Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze 7 zu erhalten, wurden primäre, sekundäre, tertiäre und ungesättigte Alkohole gemeinsam mit Stahl²⁰⁾ umgesetzt.

20) I.Stahl, Diplomarbeit, Univ. Gießen, 1970.

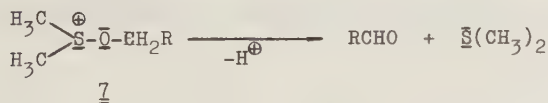
Tab. 1 Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze $\left[\text{R}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{SbCl}_6^-$

R:	Zers.-P.	NMR: δ -Werte in ppm innerer Standard TMS	Lösungs- mittel
<u>19</u> n-Butyl	104°	4.48(2H), 3.43(6H), 2.0-0.8(7H)	CD ₃ NO ₂
<u>20</u> Isobutyl	118°	4.24(2H), 3.43(6H), 2.1(1H) 1.0(6H)	CD ₃ NO ₂
<u>21</u> n-Pentyl	106°	4.33(2H), 3.2(6H) 2.1-0.9(9H)	CD ₃ CN
<u>22</u> n-Hexyl	76°	4.44(2H), 3.41(6H) 2.0-0.8(11H)	CD ₃ NO ₂
<u>23</u> Benzyl	98°	7.55(5H), 5.42(2H), 3.33(6H)	CD ₃ NO ₂
<u>24</u> p-Nitrobenzyl	130°	8.07(4H), 5.54(2H), 3.53(6H)	CD ₃ NO ₂
<u>25</u> p-Methylbenzyl	51°	7.42(4H), 5.38(2H), 3.29(6H) 2.40(3H)	CD ₃ NO ₂
<u>26</u> sek. Butyl	119°	4.9(1H), 3.7(6H), 2.0-0.9(8H)	C ₆ H ₅ NO ₂
<u>27</u> 1-Methyl-butyl	107°	4.3(1H), 3.23(6H), 2.0-0.8(10H)	CD ₃ CN
<u>28</u> 1-Äthyl-butyl	80°	4.7(1H), 3.72(6H), 2.0-0.9(12H)	C ₆ H ₅ NO ₂
<u>29</u> Cyclopentyl	81°	5.22-5.0(1H), 3.37(6H), 2.23-1.47(8H)	CD ₃ NO ₂
<u>30</u> Cyclohexyl	83°	5.0-4.55(1H), 3.71(6H), 2.33-1.12(10H)	C ₆ H ₅ NO ₂
<u>31</u> Propargyl	118°	5.1(2H), 3.5(6H), 3.31(1H)	CD ₃ CN
<u>32</u> α -Benzoyl- -benzyl	95°	8.02-7.03(10H), 7.0(1H), 3.5(3H), 3.27(3H)	CD ₃ CN
<u>38</u> tert. Butoxy	91°	3.3(6H), 1.61(9H)	CD ₃ NO ₂

Die Reaktionen wurden in Methylenchlorid durchgeführt und verliefen zum größten Teil glatt. In den Fällen, wo keine spontane Kristallisation erfolgte, wurde das Alkoxy-sulfoniumsalz mit Äther gefällt. Die neu dargestellten Verbindungen erwiesen sich mit wenigen Ausnahmen als beständig. Ein abweichendes Verhalten konnte bei den substituierten Benzylalkoholen beobachtet werden. Die Umsetzung von p-Nitrobenzylalkohol lieferte in guten Ausbeuten 24. Das Salz zeigte auch nach einigen Tagen keine Zersetzung. Dagegen ist das p-Methylbenzoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 25 nur unter starker Kühlung darstellbar und zersetzt sich bereits nach wenigen Minuten. Das entsprechende p-methoxy-substituierte Sulfoniumsalz konnte nicht isoliert werden. Es entstand ein schwarzes Öl, das sich trotz Kühlung sofort zersetzte. Das unsubstituierte Benzoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 23 wurde in guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindung zersetzt sich ebenfalls langsam bei Zimmertemperatur, kann aber bei 0° längere Zeit aufbewahrt werden.

In Abhängigkeit von ihrer Struktur können Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze 7 vier Hauptreaktionen eingehen:

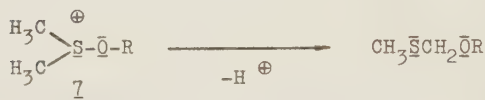
Typ a : Zerfall in die Carbonylverbindung und Dimethylsulfid



Typ b: Nukleophile Austauschreaktion am Schwefel



Typ c: Umlagerung zum α -substituierten Sulfid
(Pummerer-Reaktion)



Typ d: Umlagerung zum stabilen Sulfoxoniumsalz

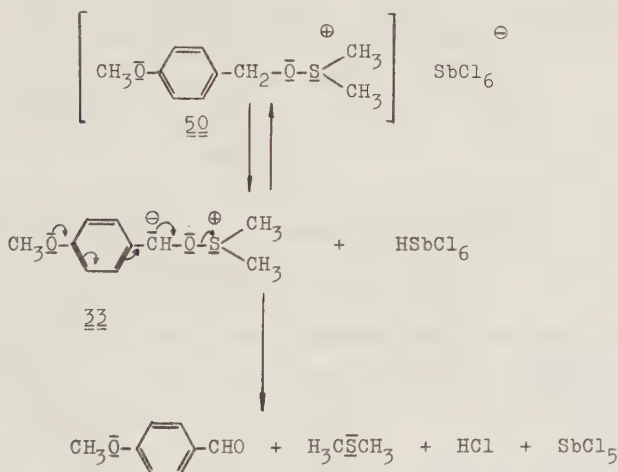


Um die zunehmende Instabilität substituierter Benzoxy-dimethyl-sulfoniumsalze zu beschreiben, kann eine Pummerer-Reaktion ausgeschlossen werden, da diese nur in Gegenwart von Basen erfolgt; eine Umlagerung nach Typ d ebenfalls, da kein stabiles Sulfoxoniumsalz isoliert werden konnte. Eine nukleophile Austauschreaktion Typ b ist ebenfalls ausgeschlossen, da kein nukleophiler Partner vorhanden ist.

Mit Ausnahme der p-Nitro-substituierten Verbindung 24 wurde bei den Salzen 23 und 24 eine starke Chlorwasserstoffentwicklung nach kurzer Zeit beobachtet.

Ähnliche Beobachtungen machten Klages et.al.²¹⁾ bei Oxoniumsalzen mit SbCl_6^- -Ionen.

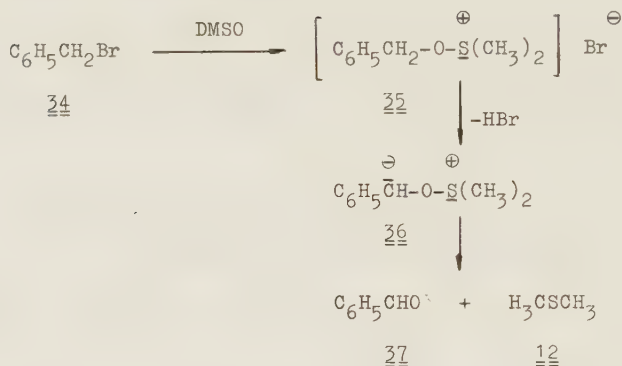
Die Donatorwirkung der Methyl- und Methoxy-Gruppe erniedrigen die Stabilität des 1,3-Betains 33. Es bildet sich ein Gleichgewicht, das aber ständig gestört wird, da Hexachloro-antimon-säure unbeständig ist und das 1,3-Betain 33 sofort zur Carbonylverbindung zerfällt (Gl.10).



Gleichung 10

21) F.Klages, H.Träger u. E.Mühlbauer, Chem.Ber. 92, 1819 (1959).

Untersuchungen von Kornblum et al.^{12,13)} haben gezeigt, daß Benzylbromid (34) mit DMSO zu Benzoxo-dimethyl-sulfonium-bromid (35) reagiert, aber sofort über ein 1,3-Betain 36 zu Benzaldehyd (37) und Dimethylsulfid (12) zerfällt (Gl.11).



Gleichung 11

Überträgt man diesen Zerfalls-Mechanismus auf Alkohole, die durch das Fehlen eines α-Prottons nicht mehr ein 1,3-Betain bilden können, dann sollte DMSO abgespalten werden und das Carboniumion stabilisiert sich in einer Folgereaktion.

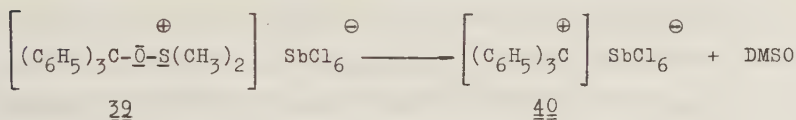
Die Umsetzung von tert. Butanol mit 6 lieferte tert. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (38). Durch Einwirkung von Triäthylamin auf 38 wäre Isobutylen zu erwarten, das als 1,2-Dibrom-2-methyl-propan nachgewiesen wird. Trotz wiederholter Durchführung konnte der Nachweis nicht erbracht werden.

Johnson u. Phillips²²⁾ berichten, daß sie in einem ähnlichen

22) C.R.Johnson u. W.G.Phillips, J.org.Chemistry 32,1926 (1967).

Versuch den Nachweis gaschromatographisch durchgeführt haben.

Günstigere Bedingungen sind bei der Reaktion von Triphenylcarbinol mit 6 gegeben. Über die Zwischenstufe eines Triphenylmethoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonats (39) erhält man direkt unter Abspaltung von DMSO das Trityl-hexachloroantimonat (40) (Gl.12).



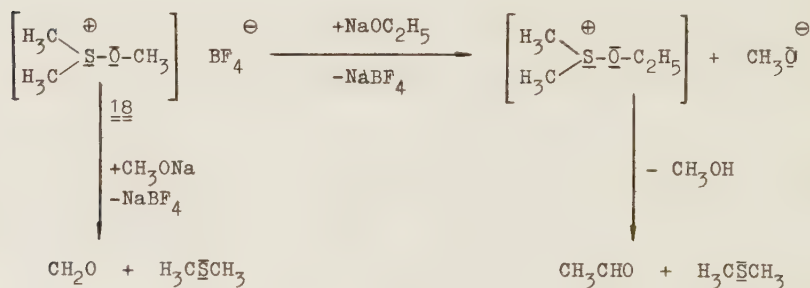
Gleichung 12

Die Verbindung 40 konnte unabhängig aus Tritylchlorid und Antimonpentachlorid dargestellt werden.

IV. Einwirkung von Aminen auf Alkoxy-dimethyl-sulfonium- -salze

Für alle bisher durchgeführten Oxidationen mit DMSO gilt als gemeinsame Zwischenstufe die Bildung eines Alkoxy-sulfonium-salzes. Der Zerfall in die Carbonylverbindung kann thermisch oder durch Basen erfolgen.

Johnson und Phillips²²⁾ konnten zeigen, daß Methoxy-dimethyl-sulfonium-fluoroborat (18) in Gegenwart von Natrium-methylat Formaldehyd liefert. Sie fanden außerdem, daß die Methoxy-Gruppe mit Natrium-äthylat sehr leicht austauscht und isolierten Acetaldehyd (Gl.13).



Gleichung 13

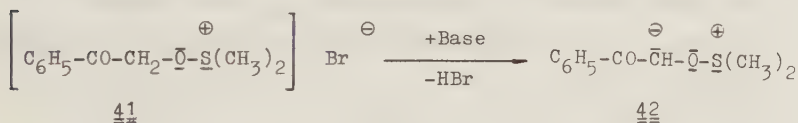
Die Oxidationen mit DMSO können in zwei Gruppen eingeteilt werden, die sich im wesentlichen in der Darstellung der Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze unterscheiden. Die erste Möglichkeit ist das von Kornblum et.al.^{12,13)} beschriebene Verfahren bei dem DMSO mit Phenacyl- oder Benzylbromid zu 41 umgesetzt werden. Alkylhalogenide, wie Äthylbromid, reagieren nicht, sie müssen

in die Tosylate überführt werden (Gl.14).



Gleichung 14

Die 1,3-Betainbildung aus 41 kann nach zwei Mechanismen verlaufen. Für $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ konnte Torsell²³⁾ zeigen, daß die CH_2 -Gruppe genügend acid ist und von der Base direkt angegriffen wird (Gl.15).



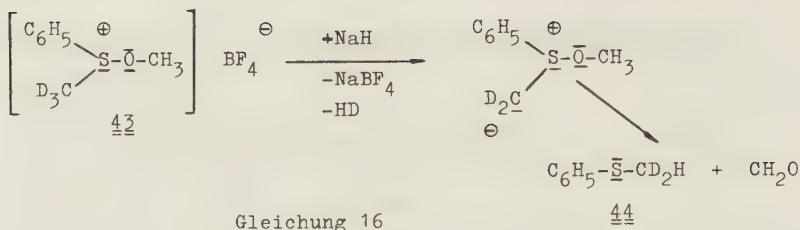
Gleichung 15

Das 1,3-Betain 42 konnte von Torsell isoliert werden.

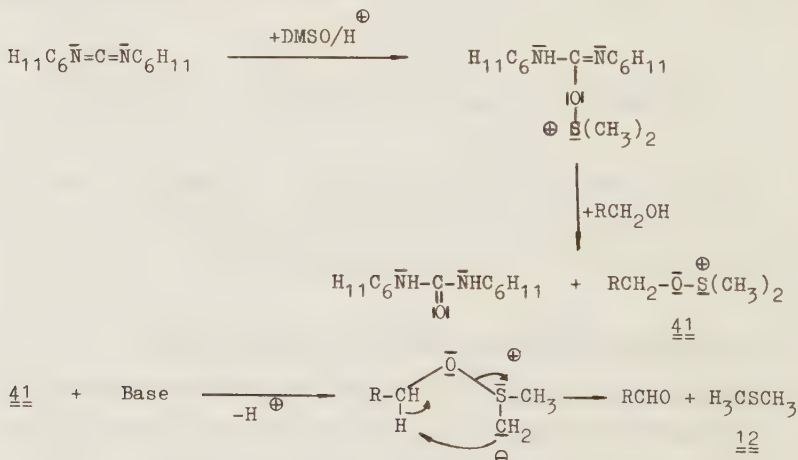
Der zweite Mechanismus verläuft cyclisch über ein Sulfonium-Ylid und gilt dann, wenn für die CH_2 -Gruppe im Alkoxy-sulfonium-salz 41 keine aktivierende Gruppe vorhanden ist (Gl.17).

In Versuchen mit deuterierten Verbindungen gelang es Johnson und Phillips²²⁾ die Ylid-Zwischenstufe zu beweisen. Sie ließen auf Methoxy-phenyl-(trideutero-methyl)-sulfonium-fluoroborat (43) in Tetrahydrofuran Natriumhydrid einwirken und isolierten Thioanisol- d_2 (44) (Gl.16).

23) K.Torsell, Acta chem.scand. 21,1 (1967).



Die zweite Möglichkeit zur Darstellung von Carbonylverbindungen besteht in der Oxidation von Alkoholen mit DMSO in Gegenwart eines elektrophilen Partners, wie Phosphorpentoxid, Phosgen, Acetanhydrid und Dicyclohexylcarbodiimid, der mit DMSO ein Sulfoniumsalz bildet, das mit Alkoholen nukleophil austauscht. Das entstandene Alkoxy-sulfoniumsalz reagiert anschließend mit Basen unter Zerfall in Dimethylsulfid (12) und Carbonylverbindung. Der Reaktionsverlauf wurde von Fenselau und Moffat²⁴⁾ untersucht, die als elektrophilen Partner Dicyclohexylcarbodiimid (45) einsetzten (Gl.17).

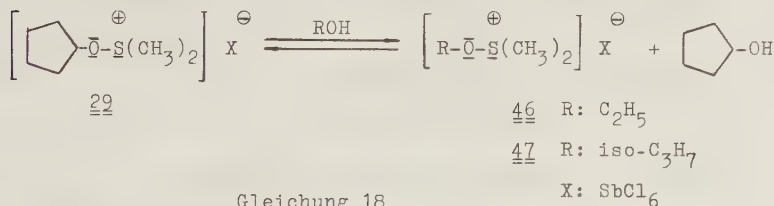


Gleichung 17

24) A.H.Fenselau u. J.G.Moffat, J.Amer.chem.Soc. 88,1762 (1966).

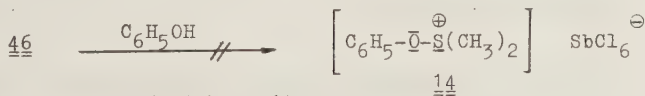
Mit ^{18}O markierten Alkoholen konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoff des Alkoxy-sulfoniumsalzes vom Alkohol und nicht vom DMSO stammt.

Um die neu dargestellten Alkoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonate (Tab.1) mit Basen in die entsprechenden Carbonylverbindungen zu überführen, mußte eine Auswahl der Lösungsmittel getroffen werden. Methanol und Äthanol konnten nicht eingesetzt werden, da sie mit den Salzen unter Bildung der Methoxy- bzw. Äthoxy-dimethyl-sulfoniumsalze austauschten. So wurde aus Cyclopentyl-oxo-dimethyl-sulfoniumsalz 29, gelöst in Äthanol, das Äthoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 46 erhalten. Der Austausch ist reversibel (Gl.18). Isopropanol reagiert mit 29 zum Isopropoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 47 (Gl.18).



Gleichung 18

Das Phenoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 14 aus Äthoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 46 mit überschüssigem Phenol in Methylenchlorid gelöst, konnte nicht erhalten werden (Gl.19).



Gleichung 19

Für die Umsetzungen der Alkoxy-sulfoniumsalze (Tab.1) zu den Carbonylverbindungen eignete sich eine Suspension der Salze in abs. Äther. Als Basen wurden tert. Amine eingesetzt. Die Verwendung von Methylenchlorid, in dem sich die Salze teilweise lösen, hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute an Carbonylverbindungen. Ausbeuteerhöhungen konnten beim Methoxy-, Äthoxy- und Isopropoxy-sulfoniumsalz erzielt werden, wenn die Umsetzungen in den entsprechenden Alkoholen durchgeführt wurden. Eine Untersuchung zur Erhöhung der Ausbeute wurde mit sek. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (26) durchgeführt. Es zeigte sich, daß in einem Äther-Äthanol Gemisch (8:1) die Ausbeute auf 84% der Theorie gesteigert werden konnte und kein Austausch zum Äthoxy-dimethyl-sulfoniumsalz 46 stattfand. Am Beispiel des Benzoxo-dimethyl-sulfoniumsalzes 23 wurde die Ausbeute in Abhängigkeit von der Struktur tert. Amine und des Lösungsmittels untersucht (Tab.2). Eine wesentliche Änderung konnte nicht festgestellt werden. Auch die Verwendung von überschüssigem Amin hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute.

Tab. 2 : Benzoxo-dimethyl-sulfoniumsalz 23

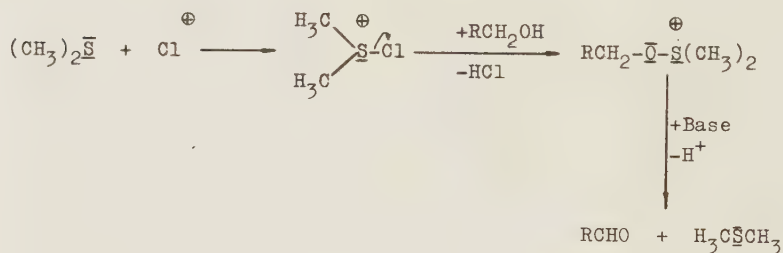
<u>Base:</u>	<u>Methylenchlorid:</u>	<u>Äther:</u>
Triäthylamin	39 %	43 %
Tributylamin	51 %	47 %
Diisopropyläthylamin	35 %	49 %
Dicyclohexylmethylamin	--	51 %

Alle Carbonylverbindungen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und identifiziert.

Tab. 3 Umsetzungen der Alkoxy-sulfoniumsalze (s.Tab. 1)
mit Triäthylamin

Salz: $\left[\text{RO}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{X}^{\ominus}$	Lösungsmittel	Carbonylverb.	Ausbeute
R:			
<u>48</u> Methyl ⁸⁾	Äther	Formaldehyd	23 %
Methyl	Methanol	Formaldehyd	58 %
<u>46</u> Äthyl ⁸⁾	Äther	Acetaldehyd	39 %
<u>46</u> Äthyl	Äthanol	Acetaldehyd	62 %
<u>49</u> Propyl	Äther	Propionaldehyd	25 %
<u>19</u> Butyl	Äther	Butyraldehyd	19 %
<u>20</u> Isobutyl	Äther	Isobutyraldehyd	30 %
<u>21</u> Pentyl	Äther	Valeraldehyd	37,5 %
<u>22</u> Hexyl	Äther	Capronaldehyd	27 %
<u>23</u> Benzyl	Äther	Benzaldehyd	43 %
<u>24</u> p-Nitro-benzyl	Äther	p-Nitro-benzaldehyd	44 %
<u>25</u> p-Methyl-benzyl	Äther	p-Methyl-benzaldehyd	25 %
<u>50</u> p-Methoxy-benzyl	Äther	Anisaldehyd	11 %
<u>47</u> Isopropyl ⁸⁾	Äther	Aceton	47 %
Isopropyl	Isopropanol	Aceton	53 %
<u>26</u> sek. Butyl	Äther	Methyläthylketon	23 %
sek. Butyl	Äther/Äthanol 8:1	Methyläthylketon	84 %
<u>27</u> 1-Methyl-butyl	Äther	Methylpropylketon	34 %
<u>28</u> 1-Äthyl-butyl	Äther	Äthylpropylketon	26 %
<u>29</u> Cyclopentyl	Äther	Cyclopentanon	21 %
<u>30</u> Cyclohexyl	Äther	Cyclohexanon	34 %
<u>31</u> Propargyl	Äther	Propargylaldehyd	26 %

Die durchgeführten Reaktionen zeigen, daß die Darstellung der Carbonylverbindungen nicht an DMSO gebunden ist, sondern auf Dimethylsulfid mit elektrophilem Partner übertragen werden kann (Gl.20).



Gleichung 20

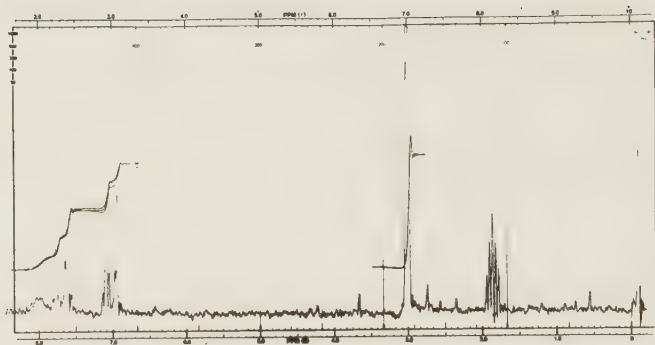
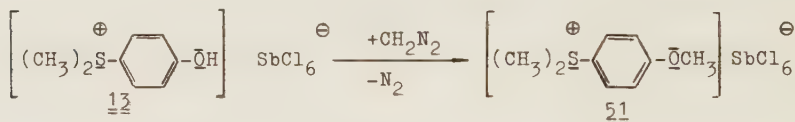


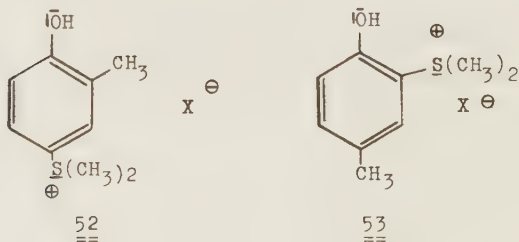
Abb.1 : NMR-Spektrum von 13 in CD_3CN ($\delta_{\text{TMS}}=0$)

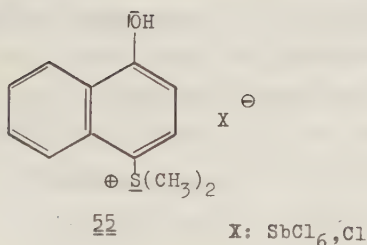
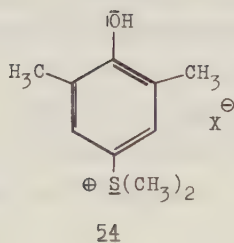
Durch Methylierung mit Diazomethan konnte 13 in die bekannte Verbindung⁸⁾ 51 überführt werden (Gl.22).



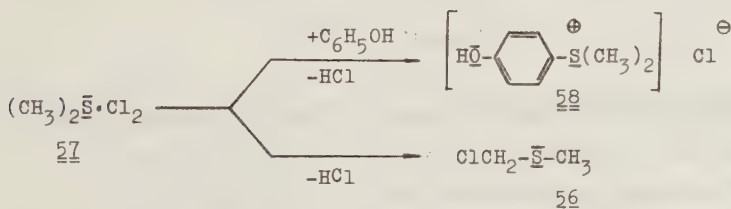
Gleichung 22

Die Umsetzungen von 6 mit o-Kresol, p-Kresol, 2,6-Dimethylphenol und α -Naphthol führten zu den Salzen 52, 53, 54 und 55.





Bei der Darstellung von α -Chlor-methyl-methylsulfid (56) kann als Zwischenprodukt Dichlor-dimethylsulfid (57) isoliert werden, wenn die Umsetzung bei -15° durchgeführt wird. Übergießt man 57 bei -15° mit einer äquivalenten Menge Phenol in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und erwärmt langsam auf Zimmertemperatur, dann bildet sich als Hauptprodukt Dimethyl-(4-hydroxy-phenyl)-sulfonium-chlorid (58) und in geringer Menge α -Chlor-methyl-methylsulfid (56) (Gl.23).

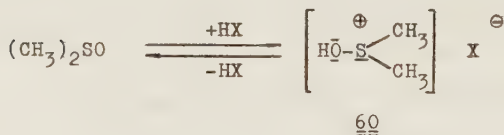


Gleichung 23

Die Umsetzungen von 2,6-Dimethylphenol und α -Naphthol mit 57 ergeben die 54 und 55 entsprechenden Salze.

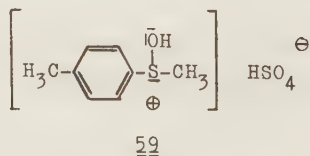
Toluol und Anisol reagieren nicht mit 57, es entsteht nur 56. Es wird angenommen, daß die Nukleophilie in 4-Stellung bei Toluol und Anisol zu gering ist und daher 57 bevorzugt α -Chlor-methyl-methylsulfid (56) bildet. Ein Vergleich der Hammett σ -Werte zeigt eine deutliche Abstufung der Donatorwirkung von Methyl- ($\sigma = -0,17$), Methoxy- ($\sigma = -0,268$) und Hydroxyl-Gruppe ($\sigma = -0,37$).

Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen von 6 und denen von DMSO in stark saurem Medium mit Phenolen. DMSO bildet mit starken Säuren ein Hydroxy-dimethyl-sulfonium-salz (60) (Gl.24), das analog den Reaktionen von 6 am Schwefelatom nukleophil substituiert wird.



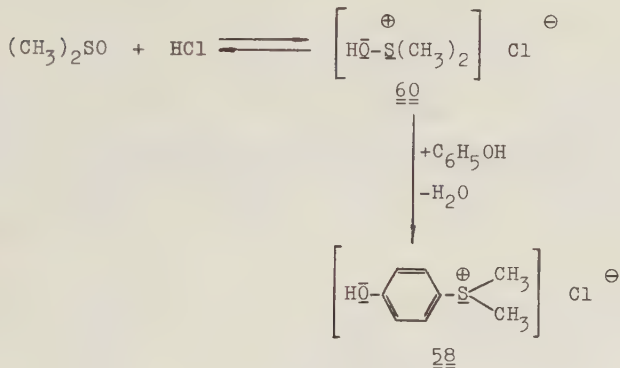
Gleichung 24

Krollpfeiffer und Hahn²⁵⁾ erhielten aus p-Thiokresol-methyl-äther in konzentrierter Schwefelsäure Methyl-p-tolyl-(2-methylmercapto-5-methyl-phenyl) sulfoniumsalz. Als reaktive Zwischenstufe konnten sie das Sulfoniumsalz 59 nachweisen.



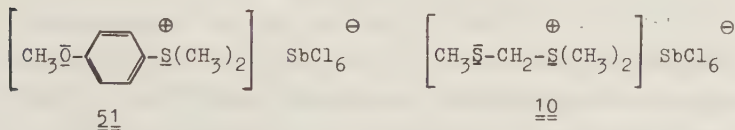
25) F.Krollpfeiffer u. W.Hahn, Chem.Ber. 86,1049 (1953).

Goethals und Radzitzky²⁶⁾ gelang die Kondensation von DMSO mit Phenolen in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Gl.25).



Gleichung 25

Völlig anders verläuft die Umsetzung von 6 mit Thioanisol (63). Die Untersuchungen von Meerwein et.al.⁸⁾ haben gezeigt, daß 6 mit Anisol zu 51 und mit Dimethylsulfid zu 10 reagiert.



Erwärmt man eine Suspension von 6 in Methylenchlorid mit überschüssigem Thioanisol (63), so wird ein Salz isoliert, das nicht den möglichen Verbindungen 61 oder 62 entspricht.

26) E.Goethals und P.Radzitzky, Bull.Soc.Chim.Belg.
73,546 (1964).

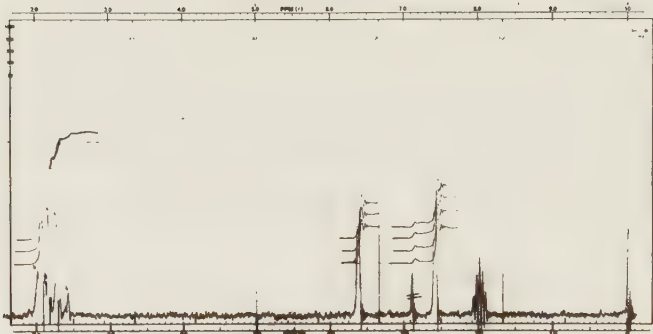
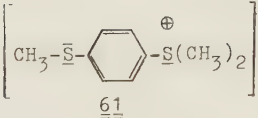
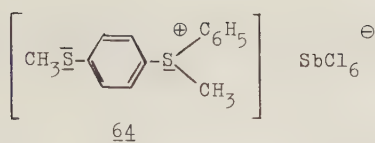
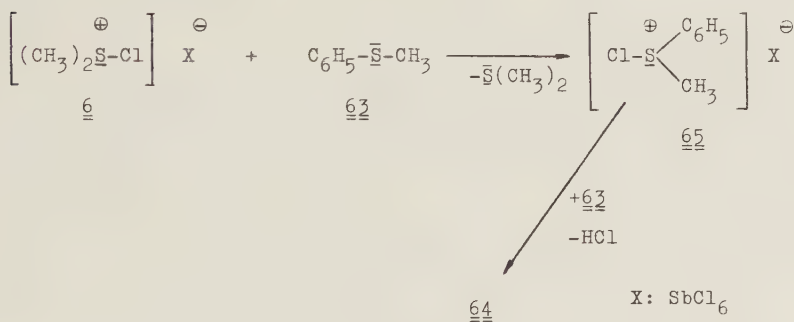


Abb.2 : NMR-Spektrum von 64 in CD_3CN ($\delta_{\text{TMS}}=0$)

Abb.2 zeigt das NMR-Spektrum und die Integrationskurven der isolierten Verbindung. Die Signale des Spektrums lassen sich folgendermaßen zuordnen: $\delta = 2,59$ ppm CH_3S^- -Gruppe, $\delta = 3,62$ ppm eine CH_3S^- Gruppe, im Multiplett der aromatischen Protonen bei $\delta = 8,07\text{--}7,56$ ppm ist eine AA'BB'-Aufspaltung enthalten, die einer 1,4-Substitution entspricht. Aus den Integralkurven ergibt sich ein Protonenverhältnis 3:1:1. Im Einklang mit den Ergebnissen der Analyse handelt es sich um das Methyl-phenyl(4-methylmercapto-phenyl) sulfonium-hexachloroantimonat (64).

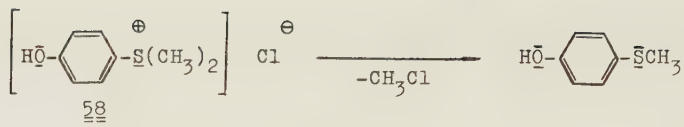


Für den Reaktionsverlauf wird angenommen, daß 6 ein Chlor-Kation auf Thioanisol (63) überträgt und das gebildete Chlor-sulfoniumsalz 65 mit überschüssigem Thioanisol zu 64 reagiert (Gl.26).



Gleichung 26

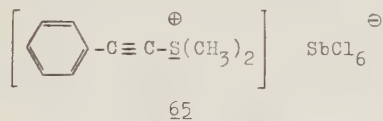
Die Sulfoniumsalze mit Hexachloroantimonat-Ionen konnten weder thermisch, noch durch Basen, noch durch Erhitzen mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung in die Sulfide überführt werden. Dagegen lassen sich die Salze als Chloride sehr leicht thermisch, unter Abspaltung von Methylchlorid, in die Sulfide überführen²⁶⁾ (Gl.27).



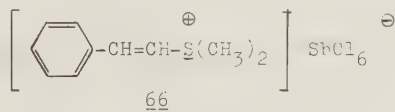
Gleichung 27

VI. Reaktionen von Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat mit Phenylacetylen

Die Reaktionsfähigkeit des Chlor-dimethyl-sulfoniumsalzes 6 mit CH-aciden Verbindungen - Aceton und Cyanessigester - ließ erwarten, daß 6 mit Phenylacetylen (65) zum Phenyl-äthynyl-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (65) reagiert.



Die Reaktion verläuft trotz Kühlung sehr heftig. Die gefundenen Analysenwerte des isolierten Produktes deuten auf das Styryl-dimethyl-sulfoniumsalz 66 hin.



Gegen die Struktur 66 spricht aber das NMR-Spektrum Abb.3 . Das NMR-Spektrum (Abb.3) zeigt ein Singulett bei $\sigma = 3,18$ ppm(6H), Dubletts bei $\sigma = 6,52$ ppm(1H) und $\sigma = 6,61$ ppm(1H) ($J = 3,5$ Hz), sowie ein Singulett bei $\sigma = 7,75$ ppm(5H). Auf Grund der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten werden die Dubletts einer exo-Methylengruppe zugeordnet. Kopplungskonstanten geminaler Protonen sind vom H-C-H Winkel abhängig und berechnet worden²⁷⁾. Der gefundene Wert von

27) H.Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz, S.51, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.

$J=3,5$ Hz stimmt mit einem Winkel von 120° überein.

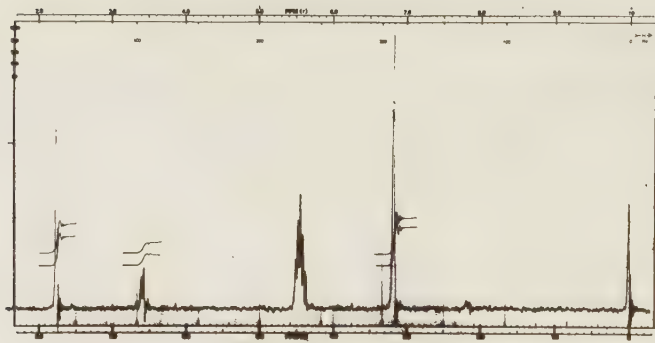
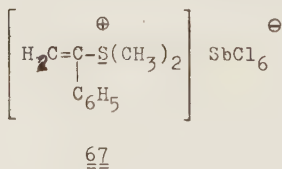


Abb.3: NMR-Spektrum von 67 in CD_3NO_2 ($\sigma_{\text{TMS}}=0$)

Die Struktur der isolierten Verbindung ist das zu 66 isomere Dimethyl-(α -phenyl-vinyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (67).



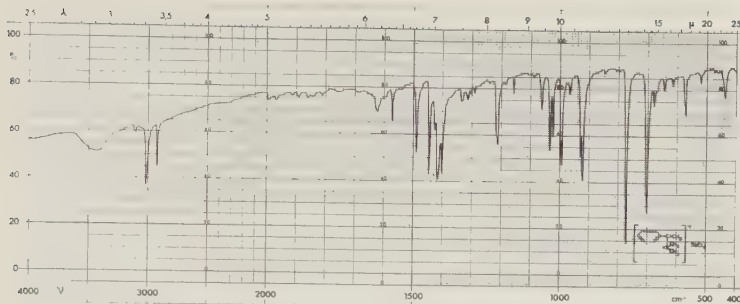


Abb.4 : IR-Spektrum von 67

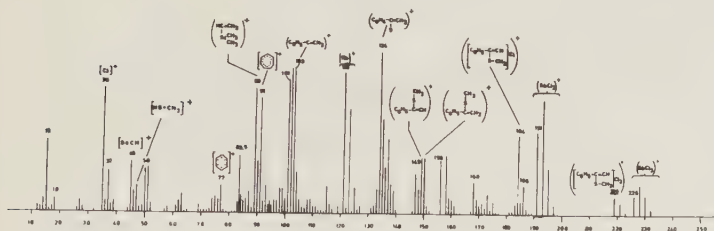


Abb.5 : Massenspektrum von 67

Das IR-Spektrum (Abb.4) und das Massenspektrum (Abb.5) sprechen ebenfalls für die Struktur 67. Das IR-Spektrum enthält Banden bei 2910 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} , die Methylengruppen zugeordnet werden. Die starken Banden bei 1460 cm^{-1} und 920 cm^{-1} sprechen für eine exo-Methylengruppe. Die Art der olefinischen Doppelbindung ist aus dem Spektrum nicht ohne weiteres zu deuten. Im Gebiet 3000 bis 3100 cm^{-1}

tritt eine starke Bande bei 3010 cm^{-1} auf, eine weitere schwache Bande bei 3100 cm^{-1} . Eine eindeutige Zuordnung kann nicht getroffen werden, da in diesem Gebiet auch die Aromatenbanden liegen. Eine schwache Bande bei 1620 cm^{-1} weist auf eine konjugierte olefinische Doppelbindung, während die aromatische C=C Schwingung als Schulter bei 1600 cm^{-1} erscheint. Nicht eindeutig geklärt ist die Bande bei 990 cm^{-1} . Diese Bande würde einer $-\text{CH}=\text{CH}-$ Schwingung entsprechen. Es ist aber möglich, daß mit der stark polaren Sulfoniumgruppe eine partiell polarisierte Doppelbindung entsteht und sich die Dipolverschiebung im Spektrum bemerkbar macht.

Das Massenspektrum (Abb.5) zeigt für die Struktur 67 die wesentlichen Bruchstücke:

m/e :	47	$\text{HS}=\text{CH}_2^+$
	89	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}(\text{CH}_3)_2^+$
	103	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$
	134	$\text{HC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$ S
	149	$\text{HC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$ SCH ₃
	150	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$ SCH ₃
	184	$\text{ClHC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$ SCH ₃
	219	$\text{Cl}_2\text{HC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5^+$ SCH ₃

Falls der Mechanismus (Gl.28) zutrifft, sollte in 67 die exo-Methylengruppe vollständig deuteriert sein und die beiden Dubletts im NMR-Spektrum (Abb.3) verschwinden. Entgegen den Erwartungen zeigte das NMR-Spektrum bei $\delta=6,52$ ppm und $\delta=6,58$ ppm zwei Signale, die auf einen Deuterium-Wasserstoff Austausch zurückzuführen sind. Bei Änderung des Lösungsmittels von Nitromethan- d_3 auf Acetonitril- d_3 wurde eine chemische Verschiebung um 4 Hz festgestellt. Ein Kopplungsbild kann ausgeschlossen werden. Es wird angenommen, daß teilweise Deuterium-Wasserstoff Austausch durch Nebenreaktionen von 6 und durch 6 selbst, das in geringer Menge Chlorwasserstoff abspaltet, verursacht wird.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Chlor-dimethylsulfoniumsalz 6 große Ähnlichkeit mit den Sulfenylchloriden 72.



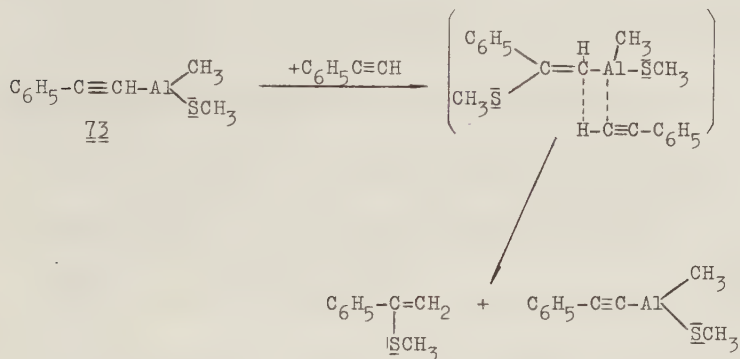
R: Alkyl, Aryl.



Der erste Schritt der Reaktion (Gl.28) verläuft bei Sulfenylchloriden 72 völlig analog unter Bildung von α -Alkyl-(oder Aryl)-mercapto- β -chlor-äthylen. Bei der Umsetzung von Methyl-bis-(methylthio-)aluminium mit Phenylacetylen konnten Lalancette und Beauregard und Bhereur²⁸⁾ eine ähnliche

28) J.M.Lalancette, Y.Beauregard u. M.Bhereur, Can.J.Chem.

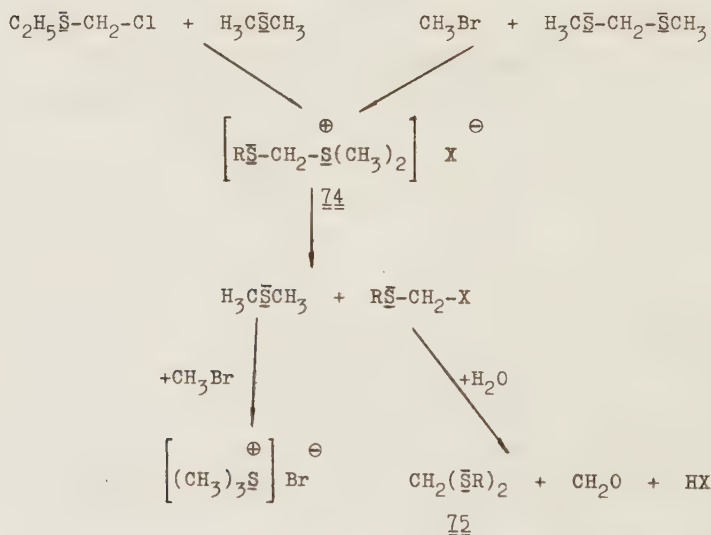
Reaktion wie im zweiten Schritt in Gl.28 feststellen. Es gelang den Autoren, die Hydrid-Übertragung von Phenylacetylen (68) auf 72 nachzuweisen (Gl.29).



Gleichung 29

VII. Reaktionen von Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat (6) mit Thioäthern

Durch Anlagerung α -halogener Thioäther an Dialkylsulfide oder durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Mercaptalen des Formaldehyds wurden Dialkyl-alkylmercapto-methyl-sulfonium-salze 74 von Böhme et.al.²⁹⁾ isoliert. Die Verbindungen sind nicht stabil und zerfallen leicht in Dialkylsulfide 12 und α -halogenierte Thioäther 5, die mit Wasser zu Formaldehyd, Formaldehyd-dialkyl-mercaptopal 75 und Halogenwasserstoff hydrolysieren (Gl.30).



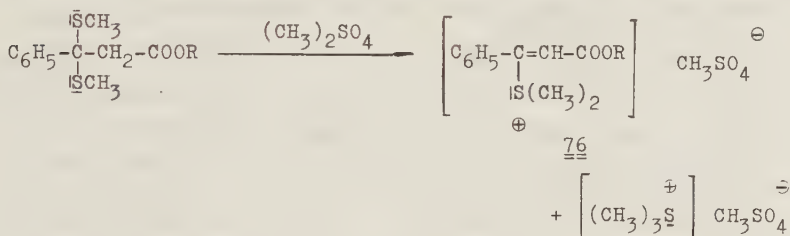
X: Cl, Br.

Gleichung 30

29) H.Böhme, R.Frank und W.Krause, Chem.Ber. 82,433 (1949).

Dagegen gelang es nicht, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Methyl-mercaptale von Formaldehyd, n-Butyraldehyd und Benzaldehyd die entsprechenden mono- oder bis-Sulfoniumsalze zu erhalten. In allen Fällen konnte nur Trimethyl-sulfoniumsalz isoliert werden³⁰⁾.

Substituierte Vinyl-sulfoniumsalze 76 wurden mit Dimethylmercaptolen und überschüssigem Dimethylsulfat erhalten, wenn sich in α -Stellung zur Mercaptolgruppe eine Methylengruppe befindet, die einen positivierenden Substituenten hat³¹⁾ (Gl.31).



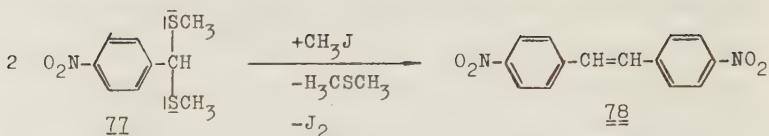
Gleichung 31

Eine interessante Dimerisierungsreaktion wurde von Schmidt³²⁾ beim Behandeln von p-Nitrobenzaldehyd-dimethyl-mercaptal (77) mit überschüssigem Methyljodid beobachtet (Gl.32). Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht klar. Es wird angenommen, daß zunächst Sulfoniumsalze - mono- oder bis-Salze - entstehen, die durch Jodid, unter Abspaltung von Dimethylsulfid, nukleophil substituiert werden. Jod wird frei und es bildet sich das Carben, das zum Äthylenderivat 78 dimerisiert.

30) G.Schmidt, Diplomarbeit, Univ. Gießen (1965), S.21.

31) J.Gosselck, L.Beress, H.Schenk und G.Schmidt, Angew.Chem. 77, 1140 (1965).

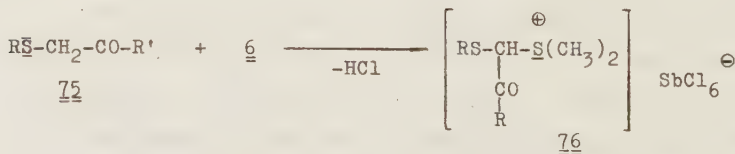
32) G.Schmidt, Dissertation, Univ. Gießen (1969) S.14



Gleichung 32

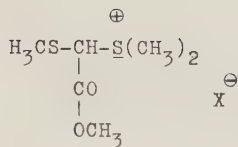
Mit Ausnahme des Dimethyl-mercaptals vom Formaldehyd, bleibt die Frage offen, ob Mercaptale oder Mercaptole stabile mono- oder bis-Salze bilden. Aus den vorangehenden Arbeiten^{35,36,37,38)} geht hervor, daß die Stabilität dieser Salze von der Nukleophilie der Anionen abhängt. Meerwein et.al.⁸⁾ konnten zeigen, daß 74 mit dem weniger polarisierbaren Hexachloroantimonat-Ion stabil ist.

In gemeinsamer Arbeit mit Horn³³⁾ wurde untersucht, ob die Thioäther 75 mit elektronenziehenden Gruppen durch Reaktion mit 6 stabile mono-Sulfoniumsalze 76 bilden. Die Reaktionen wurden in Methylenchlorid durchgeführt. Die erhaltenen Sulfoniumsalze sind stabil und längere Zeit haltbar. (Gl.33).

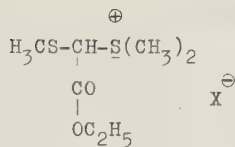


Gleichung 33

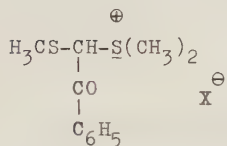
33) K.Horn, Diplomarbeit, Univ. Gießen (1970).S.9.



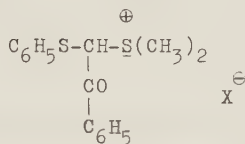
Dimethyl-(methoxycarbonyl-
-methylmercapto-methyl-)
sulfonium-hexachloroantimonat (77)



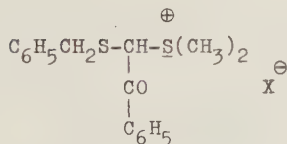
Dimethyl-(äthoxycarbonyl-
-methylmercapto-methyl-)
sulfonium-hexachloroantimonat (78)



Dimethyl-(benzoyl-methyl-
mercapto-methyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (79)



Dimethyl-(benzoyl-phenyl-
mercapto-methyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (80)



Dimethyl-(benzoyl-benzyl-
mercapto-methyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (81)

Tab. 4 :

	Lösungsmittel	NMR-Daten: δ -Werte in ppm ($\delta_{\text{TMS}}=0$)
<u>77</u>	CD_3CN	2.28(3H), 2.95(6H), 3.95(3H), 5.45(1H).
<u>78</u>	CD_3CN	1.36(3H), 2.29(3H), 2.98(6H), 4.43(2H), 5.45(1H).
<u>79</u>	CD_3NO_2	2.18(3H), 3.14(6H), 6.50(1H), 7.83(5H).
<u>80</u>	CD_3CN	3.08(6H), 6.71(1H), 7.68(10H).
<u>81</u>	CD_3CN	2.94(6H), 3.86(2H), 6.48(1H), 7.61(10H).

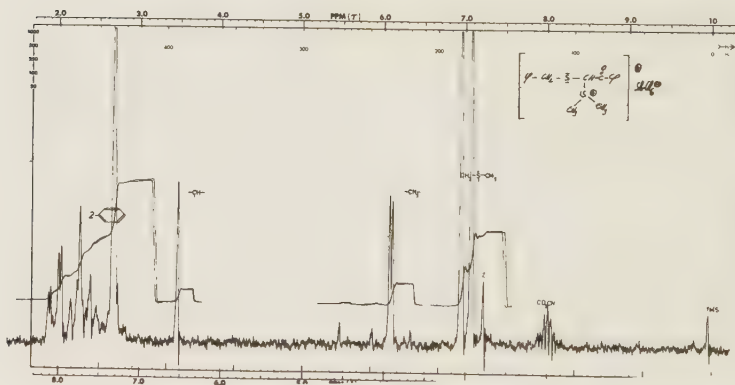
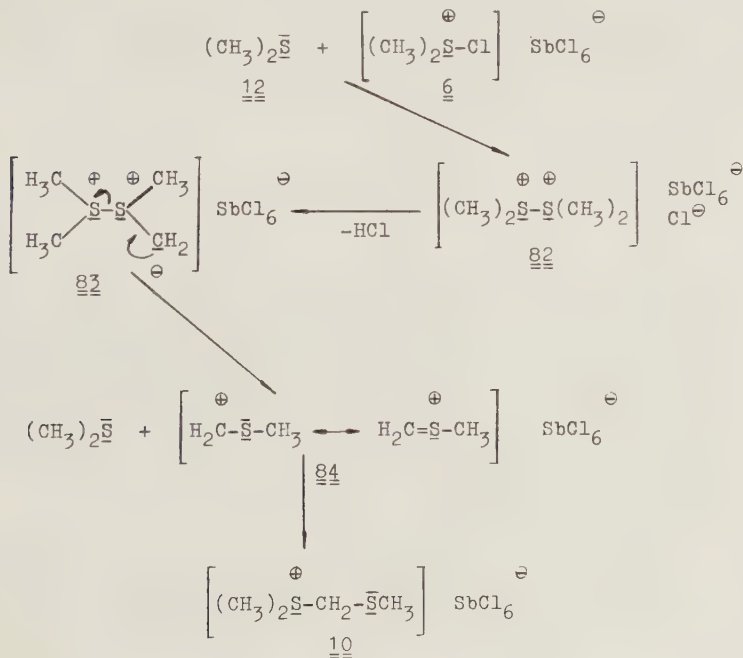


Abb. 6 : NMR-Spektrum von 81 in CD_3CN ($\delta_{\text{TMS}}=0$)

Die dargestellten Verbindungen 77, 78, 79, 80 und 81 sind chiral. Durch die Verknüpfung mit dem asymmetrischen Zentrum haben die Methylprotonen der Dimethyl-sulfonium-Gruppen unterschiedliche chemische Verschiebung. Abb.6 zeigt das

NMR-Spektrum von 81. Für die Methylenprotonen der Benzyl-Gruppe wird eine AB-Aufspaltung erhalten.

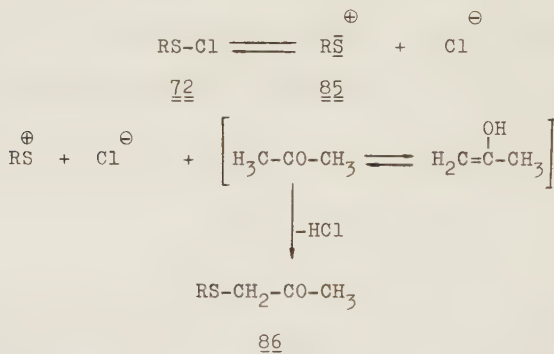
Der Mechanismus der Reaktion von Dimethylsulfid (12) mit 6 ist nach den bisher geschilderten Ergebnissen folgendermaßen denkbar: Dimethylsulfid (12) reagiert nukleophil mit 6 und als Zwischenstufe entsteht das Bis-Salz 82. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bildet sich das Ylid-Salz 83. Wegen der Neigung der Sulfoniumsalze zur Rückbildung der Sulfide, unterstützt durch die Ylid-Struktur, zerfällt 83 in Dimethylsulfid (12) und Methyl-methylen-sulfonium-hexachloroantimonat (84). Dimethylsulfid (12) reagiert anschließend mit 84 zu 10 (Gl.34).



Gleichung 34

Für diesen Reaktionsverlauf spricht, daß 84 als stabile Verbindung bekannt ist und mit Dimethylsulfid (12) zu 10 reagiert⁸⁾.

Die Reaktionen von Sulfenylchloriden 72 mit Aceton haben Kharasch und Wald³⁴⁾ kinetisch untersucht. Nach diesen Untersuchungen dissoziiert 72 in das Sulfenium-Ion 85, das anschließend mit der Enolform des Acetons unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Alkyl-(oder Aryl)mercapto-aceton 86 reagiert (Gl.35).



Gleichung 35

Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert. Der Einfluß der Säurekatalyse zur Bildung der Enolform bei Ketonen und die anschließend rasch verlaufende Reaktion mit Brom und Chlor konnten bewiesen werden^{35,36)}.

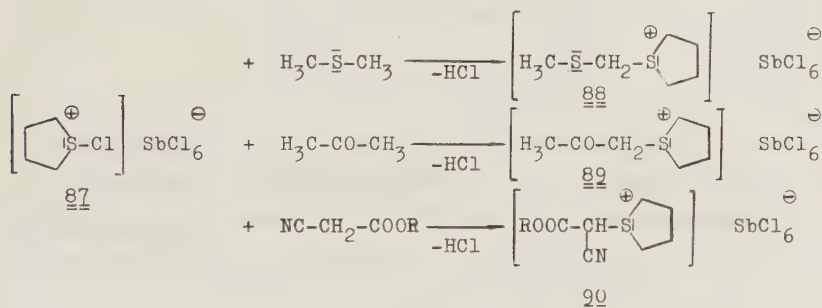
34) N.Kharasch u. M.Wald, Organic Sulfur Compounds, Vol.1, S.383, Pergamon Press (1961).

35) F.Kröhnke, Ber.dtsch.chem.Ges. 69,921 (1936)

36) R.Huisgen, Angew.Chem. 82,785 (1970).

Auf Grund der zitierten Ergebnisse^{34,35,36)} darf angenommen werden, daß 6 mit Aceton oder alkylmercapto-substituierten Ketonen 75 über die Enolform reagiert und der gebildete Chlorwasserstoff die Reaktion katalysiert.

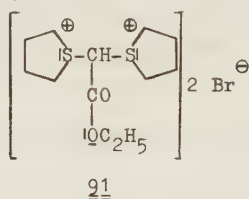
Analog der Darstellung von 6 wurde Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat (87) dargestellt. Die Verbindung ist stabil und reagiert analog 6 mit Dimethylsulfid, Aceton und Cyanessigester zu den Salzen 88, 89 und 90 (Gl.37).



Gleichung 36

Die Salze 88 und 89 sind bei Zimmertemperatur bereits recht instabil und zersetzen sich nach wenigen Stunden unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Bei der Umsetzung von 87 mit Methylmercapto-essigsäure-methylester konnte kein Sulfoniumsalz isoliert werden, da sofort Zersetzung eintrat.

Methylen-bis-oniumsalze und deren Reaktionen sind mehrfach beschrieben^{37,38,39,40,41,42,43}). Über die Darstellung substituierter Methylen-bis-dialkyl-sulfoniumsalze ist dagegen nur wenig bekannt. Böhme und Boll⁴⁴) beschreiben die Darstellung des Äthoxycarbonyl-methylen-bis-tetramethylen-sulfonium-bromids (91). Neuere Untersuchungen von Stemmler⁴⁵) konnten die Existenz von 91 nicht bestätigen.



Die durchgeführten Methylierungsversuche mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat⁴⁶) an den Verbindungen 77, 78, 79 und 80 waren negativ. Bei Zimmertemperatur wurden die

37) F.Kröhnke, Chem.Ber. 83,50 (1950).

38) F.Ramirez, N.B.Desai, B.Hansen u. N.McKelvie, J.Amer.chem.Soc. 83,3539 (1961).

39) R.Ehrlich, J.chem.Eng.Data, 10,403 (1965).

40) C.P.Miller u. P.Lillya, J.Amer.chem.Soc. 88,1559 (1966).

41) J.Gosselck, H.Schenk u. H.Ahlbrecht, Angew.Chem. 79,242 (1967).

42) D.Jeckel, Diplomarbeit, Univ.Gießen, (1968).

43) I.Stahl, Diplomarbeit, Univ.Gießen (1970).

44) H.Böhme u. E.Boll, Chem.Ber. 90,2013 (1957).

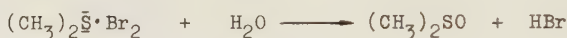
45) I.Stemmler, Diplomarbeit, Univ.Gießen (1971).

46) H.Meerwein, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VI/3, S.342, G.Thieme-Verlag Stuttgart 1965.

Ausgangsverbindungen zurückerhalten. Dagegen trat bei Temperaturerhöhung Zersetzung ein und lediglich Trimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat wurde isoliert.

VIII. Reaktionen mit Dibrom-Dialkylsulfiden

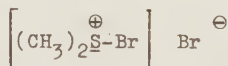
Im Gegensatz zu Dichlor-dimethylsulfid (57) ist Dibrom-dimethylsulfid (92) bei Zimmertemperatur und Normaldruck beständig. Beim Aufbewahren im Vakuum oder in organischen Lösungsmitteln wird Brom frei. Mit Wasser hydrolysiert 92 zu DMSO und Bromwasserstoffsäure^{47,48} (Gl.37).



92

Gleichung 37

Über die Struktur der Dibrom-dialkylsulfide sind die Ansichten unterschiedlich. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxid nehmen Böhme und Boll⁴⁹ für 92 eine salzartige Struktur 93 an.



93

Sie haben die Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von der Verdünnung untersucht. Die angegebenen Λ_v -Werte liegen bei einer Verdünnung von 50-200 l/Mol zwischen 10 und $13\Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{Mol}$. Vergleicht man diese Werte mit den Messungen von Walden⁵⁰ (Tab.5) an S_2Br_2 , einer unstrittig nichtionogenen Verbindung, so kann nicht ohne weiteres aus den Messungen von Böhme und Boll auf die Salzstruktur 93 geschlossen werden.

47) K.Fries u. W.Vogt, Liebigs Ann.Chem. 381,337 (1911).

48) E. Fromm, Liebigs Ann.Chem. 396,75 (1913).

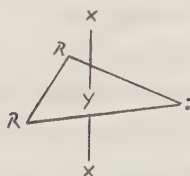
49) H.Böhme u. E.Boll, Z.anorg.allg.Chem. 290,17 (1957).

50) P.Walden, Z.physik.Chem. 43,385 (1903).

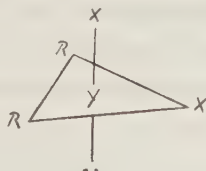
Tab.5 : Leitfähigkeit von S₂Br₂ in fl. SO₂ bei 0°

V l/Mol	51,8	158,1	382,1	943	1875	4862
Λ_v	3,12	6,54	12,4	24,1	34,1	43,0

Zur Unterscheidung zwischen den Formeln 92 und 93 wurden von Jensen⁵¹⁾ Dipolmessungen herangezogen. Nach der Struktur 93 sind sehr große Dipolmomente zu erwarten, während sie bei der Struktur 92 klein sein sollten. Da Dibrom-dialkylsulfide für Dipolmessungen noch zu unbeständig sind, wurde von Jensen das stabilere Dijod-dibenzylsulfid gemessen. Das Dipolmoment beträgt 4,4 D. Orientierende Messungen mit Dibrom-dibenzylsulfid ergaben, daß das Dipolmoment in der gleichen Größenordnung liegt. Die Dipolmessungen wurden von Jensen auf die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen ausgedehnt, deren Werte die oben erwähnten Ergebnisse unterstreichen. Für den sterischen Bau dieser Verbindungen werden die Strukturen 94 und 95 angegeben, wobei dem Elektronenpaar des Schwefels die Rolle eines Substituenten zugesprochen wird.



94



95

R: Alkyl, Aryl
X: Halogen
Y: S, Se, Te.

51) K.A.Jensen, Z.anorg.allg.Chem. 250,245 (1953).

Röntgenkristallographische Untersuchungen von McCullough und Hamburger⁵²⁾ sprechen für die Struktur 24 . Bei 24 sind die Momente Y-X gleichwertig und heben sich gegenseitig auf, so daß die von Jensen erhaltenen Dipolmomente allein durch die Momente der Y-R Bindungen bestimmt werden. Von verschiedenartigen Halogenatomen kann dann nicht mehr die Rede sein, wie dies in der Struktur 23 der Fall ist.

Nach den Untersuchungen von Hassel⁵³⁾ handelt es sich bei den Halogenaddukten um interatomare Charge-transfer-Bindungen- Für die 1:1 Verbindung aus 1,4-Dioxan und Brom ergab die röntgenkristallographische Untersuchung, daß es sich um endlose Ketten alternierender Brom- und Dioxanmoleküle handelt, die durch lineare O-Br-Br-O Anordnung zustande kommen und deren Bindungsrichtung ungefähr der "äquatorialen" Richtung im Cyclohexan entspricht. Ebenfalls starke Charge-transfer-Wechselwirkungen wurden bei den Addukten von 1,4-Dithian und 1,4-Diselenan gefunden. Im Gegensatz zum 1,4-Dioxan liegen beim Dithian und Diselenan keine "Halogenmolekül-Brücken" vor. Nur scheint beim 1,4-Diselenan die "axiale" Bindungsrichtung vor der "äquatorialen" bevorzugt. Die Struktur von Dibrom-dimethylsulfid wurde noch nicht untersucht.

Die Halogen-Addukte tertiärer Amine werden von Böhme und Krause⁵⁴⁾ auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls als Salze formuliert. Auch bei diesen Verbindungen handelt es sich nach Hassel um interatomare Charge-transfer-Bindungen, mit einer linearen Stickstoff-Halogen-Halogen Anordnung.

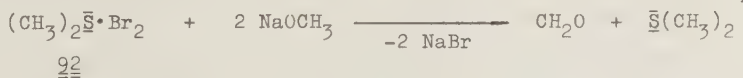
52) J.D.McCullough u. G.Hamburger, J.Amer.chem.Soc. 63,803(1941).

53) O.Hassel, Angew. Chem. 82,821 (1970).

54) H.Böhme u. W.Krause, Chem. Ber. 84,170 (1951).

Der Beitrag der Charge-transfer-Wechselwirkung zur Bindung erhöht sich beträchtlich, wenn ein leichteres Halogenatom durch ein schwereres ersetzt wird. Die großen Unterschiede in der Stabilität und der Reaktivität von Dichlor-dimethylsulfid (57) und Dibrom-dimethylsulfid (92) können auf diese Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Das Verhalten der Charge-transfer-Komplexe in Lösung dürfte im wesentlichen von der Stärke der Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen Donoratom und Acceptoratom bestimmt werden. Die beobachteten Leitfähigkeiten^{49,54)} sind dann durch teilweise Dissoziation der Komplexe zu erklären.

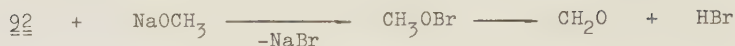
Nach den oben erwähnten Bindungsverhältnissen von 92 war es kaum zu erwarten, daß 92 analog 6 mit Alkoholen direkt Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze 7 bildet. Aus Methanol und Äthanol konnte 92 unverändert zurückerhalten werden. Dagegen wurde bei der Reaktion von 92 mit Na-methylat Formaldehyd als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone isoliert (Gl.38).



Gleichung 38

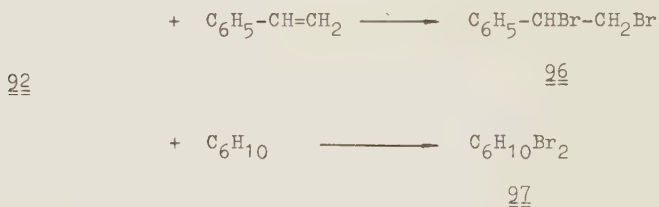
Zur Bildung von Formaldehyd (Gl.38) sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Die erste Möglichkeit besteht darin, daß Na-methylat mit 92 zum unbeständigen Methyl-hypobromit (95) reagiert, anschließend in Formaldehyd zerfällt oder

vorhandenes Methanol oxydiert^{55,56)} (Gl.39).



Gleichung 39

Für diesen Reaktionsverlauf spricht zunächst, daß 92 mit Styrol Styrol-dibromid (96) und mit Cyclohexen 1,2-Dibrom-cyclohexan (97) bildet (Gl.40). Sulfoniumsalze konnten nicht isoliert werden.



Gleichung 40

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß Na-methylat mit 92 unter Bildung des Methoxy-dimethyl-sulfonium-bromids (98) reagiert und dieses durch Einwirkung von Na-methylat in Formaldehyd und Dimethylsulfid zerfällt.



55) R.Anbar u. I.Dostrovsky, Chem.Reviews, 54,925 (1954).

56) R.Fort u. L.Denivelle, Bull.Soc.chim.France, 21,1109 (1954)

Zur Aufklärung der Reaktion (Gl.38) gelang es 98 als Pikrylsulfonat zu isolieren. 98 ist mit dem unabhängig dargestelltem Salz ¹⁶⁾ aus DMSO und Trimethyl-oxonium-fluoroborat, das als Pikrylsulfonat gefällt wurde, identisch. Das NMR-Spektrum (abb.7) beweist ebenfalls die Struktur 98. Das zu 98 isomere Trimethyl-sulfoxoniumsalz 15 kann damit ausgeschlossen werden.

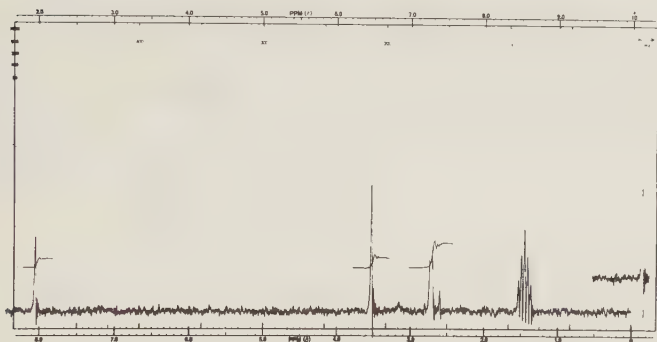
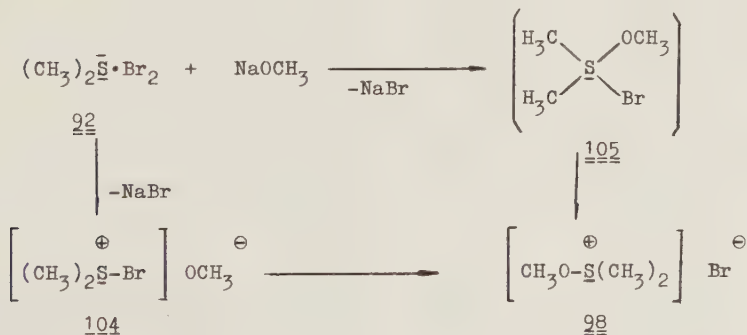


Abb.7 : NMR-Spektrum von 98 in CD_3CN ($\sigma_{\text{TMS}}^{\sim}=0$)

Um einen weiteren Hinweis für den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde 92 mit Na-methylat- d_3 in Methanol- d_4 umgesetzt und Dimethylsulfid isoliert. Im Massenspektrum konnte Dimethylsulfid- d_1 ($m/e=63$) nachgewiesen werden. Die Bildung von Dimethylsulfid- d_1 (99) aus Dimethylsulfid und Methanol- d_4 im basischen Medium, kann ausgeschlossen werden, da die unabhängig durchgeführten Versuche negativ verliefen. Auf Grund der Isolierung von 99 und 98 wird

Bei der Umsetzung von 92 mit Na-äthylat konnte das Äthoxy-
-dimethyl-sulfonium-bromid ebenfalls als Pikrylsulfonat
isoliert werden. Durch unabhängige Darstellung aus DMSO
und Triäthyl-oxonium-fluoroborat wurde dessen Struktur
gesichert.

Nicht nachweisbar ist dagegen der Mechanismus zur Bildung
von 98 aus 92. Es wird angenommen, daß intermediär Brom-
-dimethyl-sulfonium-methylat (104) entsteht, das durch
nukleophile Substitution am Sulfonium-Atom 98 bildet.
Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß 98 über die
Zwischenstufe 105 mit tetravalentem Schwefel entsteht^{57,58,59,60)}
(Gl.42).



Gleichung 42

-
- 57) M.P.Cava u. G.E.M.Husbands, J.Amer.chem.Soc. 91,3952 (1969).
 58) J.M.Hoffman u. R.H.Schlesinger, J.Amer.chem.Soc. 91,3954 (1969).
 59) J.D.Bower u. R.H.Schlesinger, J.Amer.chem.Soc. 91,6891(1969).
 60) R.M.Kellog u. S.Wesenaar, Tetrahedron Letters, 23,1987 (1970).

Mit Dibrom-Tetrahydrothiophen (106) wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit 92.

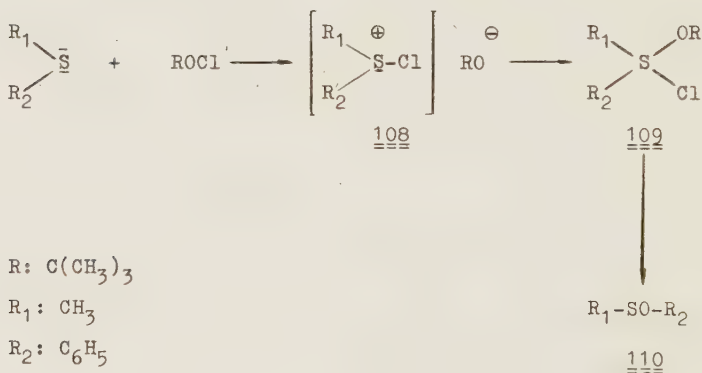


106

Tab. 6: Umsetzungen prim. Alkohole

Aldehyd:	Ausbeute:	Base:	Dibrom-Addukt:
Formaldehyd	80,9%	CH_3ONa	<u>92</u>
Acetaldehyd	53,5%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	<u>92</u>
Acetaldehyd	80,3%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Acetaldehyd	73,6%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>106</u>
Propionaldehyd	63,0%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Butyraldehyd	43,6%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Isovaleraldehyd	45,1%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Capronaldehyd	44,6%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Enanthaldehyd	32,3%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Caprylaldehyd	25,9%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Benzaldehyd	57,6%	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	<u>92</u>
Benzaldehyd	66,4%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$	<u>106</u>

In Bezug auf die postulierte Struktur 105 sind die Untersuchungen von Johnson und Rigau⁶¹⁾ interessant. Von den Autoren wird auf Grund ihrer Versuche mit ¹⁴C-markierten Verbindungen und den NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Zwischenstufe 109 mit tetravalentem Schwefel als gesichert angesehen. Nach ihren Vorstellungen verläuft die Oxidation der Sulfide mit tertiär Butylhypochlorid zu den Sulfoxyden 110 über die Intermediärprodukte 108 und 109 (Gl.44).

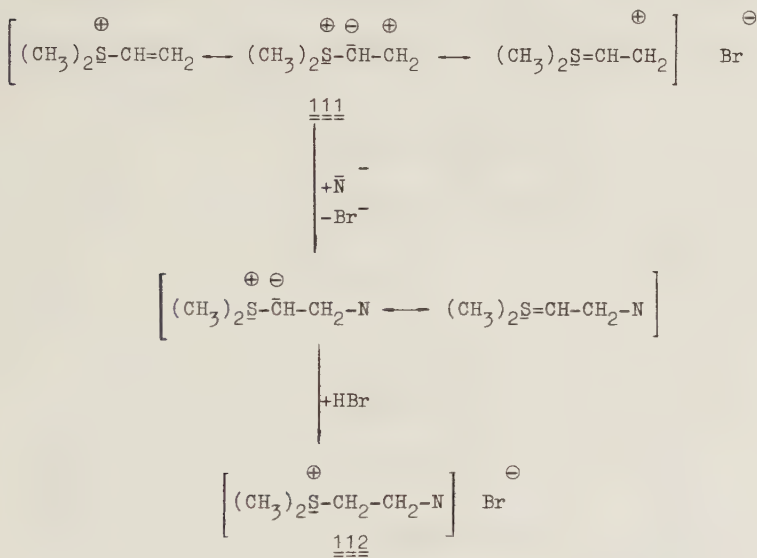


Gleichung 44

61) C.R.Johnson u. J.J.Rigau, J.Amer.chem.Soc. 91,5398 (1969).

IX. Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3)

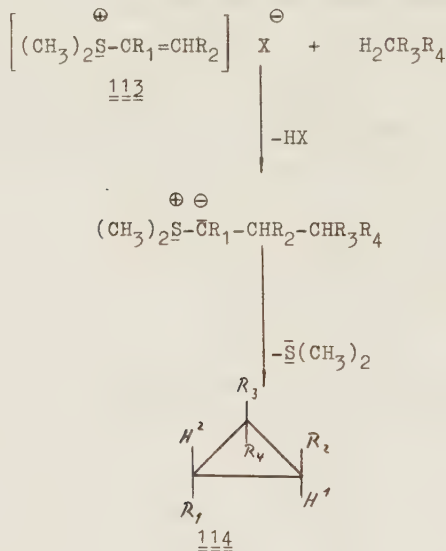
Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid ⁶²⁾(111) addiert in wäßrig-alkoholischen Medium nukleophile Agenzien. Es entstehen β -substituierte Äthyl-dimethyl-sulfonium-bromide (112) (Gl.45).



Gleichung 45

62) W.v.E.Doering u. K.C.Schreiber, J.Amer.chem.Soc. 77,514 (1955).

Gosselck et.al.^{63,64,65)} konnten zeigen, daß α,β -disubstituierte Vinyl-dimethyl-sulfoniumsalze⁶⁶⁾ 113 mit CH-aciden Verbindungen stereospezifisch zu H^1-H^2 -trans Cyclopropanen 114 reagieren (Gl.46).



Gleichung 46

Bei der Umsetzung von 111 mit CH-aciden Verbindungen werden 1,1-disubstituierte Cyclopropane erhalten⁶⁷⁾.

63) J.Gosselck, L.Beress u. H.Schenk, Angew.Chem. 78,606 (1966).

64) J.Gosselck u. G.Schmidt, Tetrahedron Letters, 31,2615 (1969).

65) J.Gosselck, H.Ahlbrecht, F.Dost, H.Schenk u. G.Schmidt
Tetrahedron Letters 8,995 (1968).

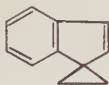
66) J.Gosselck, L.Beress, H.Schenk u. G.Schmidt
Angew.Chem. 77,1140 (1965).

67) J.Gosselck u. G.Schmidt, Angew.Chem. 80,439 (1968).

Es sollte untersucht werden, ob 111 mit Cyclopentadien, Inden und Fluoren die Spiroverbindungen 115, 116, und 117 bildet :



115

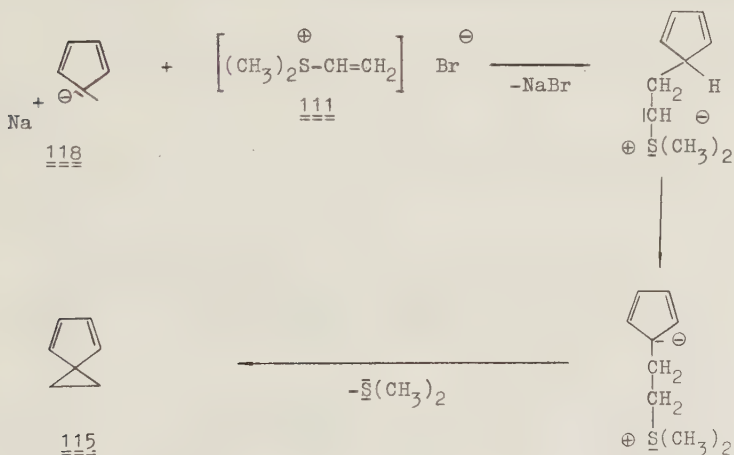


116



117

Die Umsetzung von Cyclopentadien-Natrium (118) mit 111 verläuft glatt unter Abspaltung von Dimethylsulfid zum Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3) (115) (Gl.47).



Gleichung 47

Nach einer Vorschrift von Alder⁶⁸⁾ wurde 115 unabhängig dargestellt.

68) K.Alder, Chem.Ber. 93,1888 (1960).

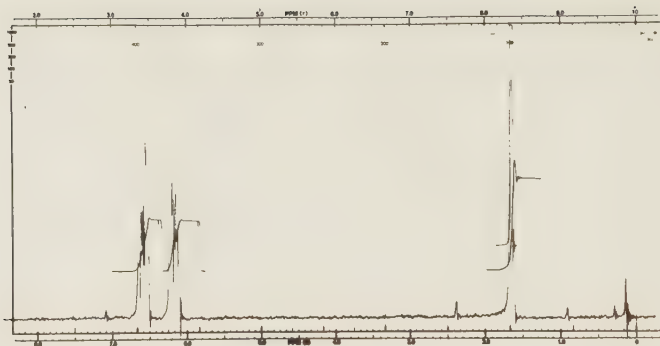


Abb.8: NMR-Spektrum von 115 in CDCl_3 ($\sigma_{\text{TMS}}=0$)

Die NMR-Daten entsprechen den angegebenen Werten von Dischler⁶⁹⁾.

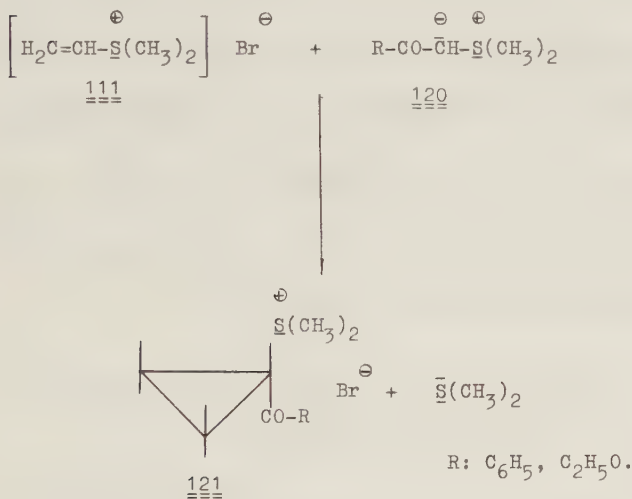
Die Umsetzungen von 111 mit Inden und Fluoren waren dagegen negativ.. Die Ursache liegt vermutlich in der wesentlich geringeren CH-Acidität gegenüber Cyclopentadien⁷⁰⁾, so daß eine Umylidierung nicht mehr stattfindet.

69) B.Dischler, Z.Naturforsch. 20a,888 (1965).

70) H.F.Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S:57ff,
G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1969.

X. Versuche zur Darstellung von Cyclopropyl-sulfonium-
salzen

Die ersten Cyclopropyl-sulfoniumsalze 121 sind von Schmidt und Gosselck⁷¹⁾ durch Umsetzung von Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111) mit carbonyl-stabilisierten Sulfonium-yliden 120 dargestellt worden (Gl.48).



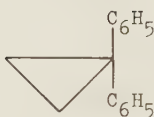
Gleichung 48

Wieland und Probst⁷²⁾ konnten 1,1-Diphenyl-cyclopropan (122) und Spiro-(cyclopropan-1,9-fluoren) (117) durch Umsetzung von 1,1-Diphenyl-äthylen bzw. Biphenylen-äthylen mit Diazomethan

71) G.Schmidt u. J.Gosselck, Tetrahedron Letters 39,3445 (1969).

72) H.Wieland u. O.Probst, Liebigs Ann.Chem. 530,274 (1937).

isolieren.

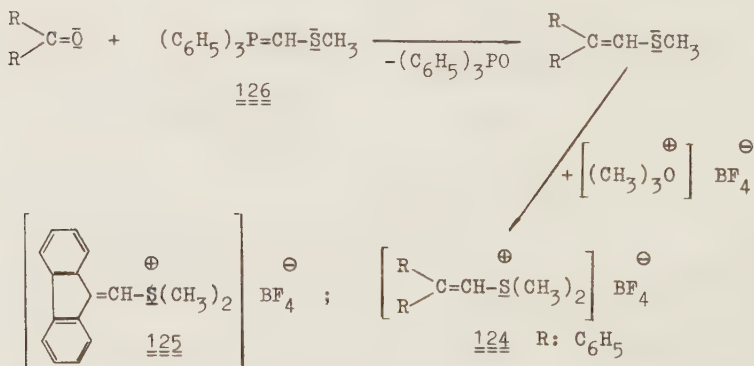


122



117

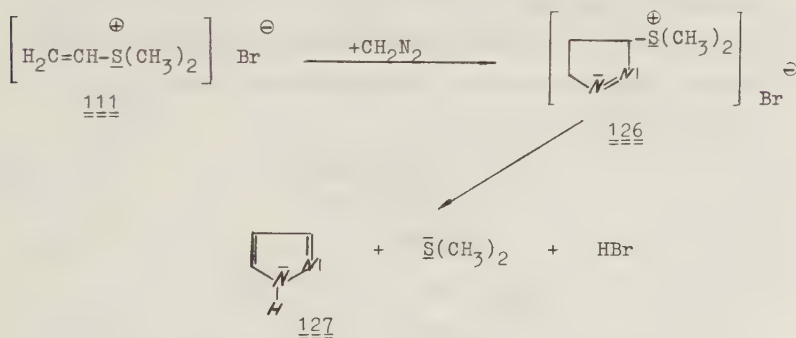
Es sollte geprüft werden, ob Diazomethan mit Vinyl-sulfoniumsalzen reagiert und vielleicht direkt Cyclopropyl-sulfoniumsalze gebildet werden. Die β,β -disubstituierten Vinyl-dimethyl-sulfonium-fluoroborate 124 und 125 wurden durch Umsetzung von Triphenylphosphin-methylmercaptomethylen⁷¹⁾ (126) mit Benzophenon bzw. mit Fluorenon und anschließender Methylierung mit Trimethyl-oxonium-fluoroborat erhalten (Gl.49).



Gleichung 49

71) G.Wittig u, M.Schlosser, Chem.Ber. 94,1373 (1961).

Im Gegensatz zum unsubstituierten Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111) sind die Verbindungen 124 und 125 stabil und können ohne Zersetzung längere Zeit aufbewahrt werden. Mit Diazomethan konnte aber sowohl mit 124 als auch mit 125 keine positive Reaktion erhalten werden. Bei der Umsetzung des Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromids (111) mit Diazomethan wurde in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition 5-Dimethyl-sulfonium- Δ^1 -pyrazolin-bromid (126) isoliert (Gl.50).



Gleichung 50

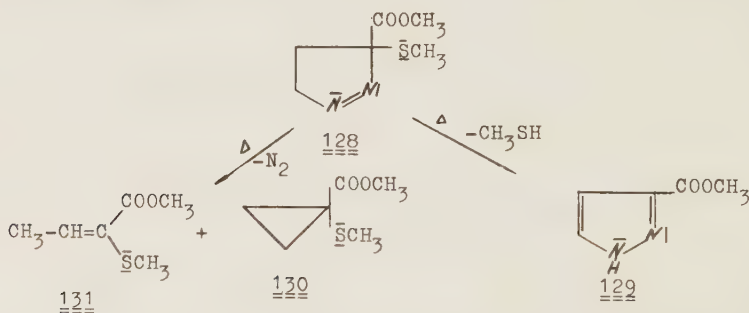
Die Verbindung 126 zersetzt sich bei Zimmertemperatur und Normaldruck nach kurzer Zeit. Beständiger ist das Tetraphenylborat. Bei der Pyrolyse von 126 konnte Pyrazol (127) isoliert werden. Daneben entstand ein Rückstand, der nicht weiter identifiziert werden konnte.

Erst kürzlich haben Schweizer et al.⁷²⁾ von einer analogen Reaktion berichtet.

72) E.E.Schweizer, CH.K.Kim u. R.A.Jones, Chem.Com. 1,39 (1970).

Aus Vinyl-triphenyl-phosphonium-bromid erhielten sie mit Diazomethan das 5-Triphenyl-phosphonium- Δ^1 -pyrazolin-bromid, dessen Pyrolyse ebenfalls Pyrazol ergab.

Den Einfluß von Thioäthergruppen auf die Stabilität von Δ^1 -Pyrazolinderivate wurde von Gundermann⁷³⁾ untersucht. Am Beispiel des 5-Methylmercapto-5-methoxycarbonyl- Δ^1 -pyrazolins (128) konnte Gundermann zeigen, daß bei der thermischen Zersetzung sowohl Stickstoff als auch Methylmercaptan abgespalten wird und 5-Methoxycarbonyl-pyrazol (129) sowie 1-Methylmercapto-1-methoxycarbonyl-cyclopropan (130) und das isomere 1-Methylmercapto-1-methoxycarbonyl-propen (131) gebildet werden (Gl.51).



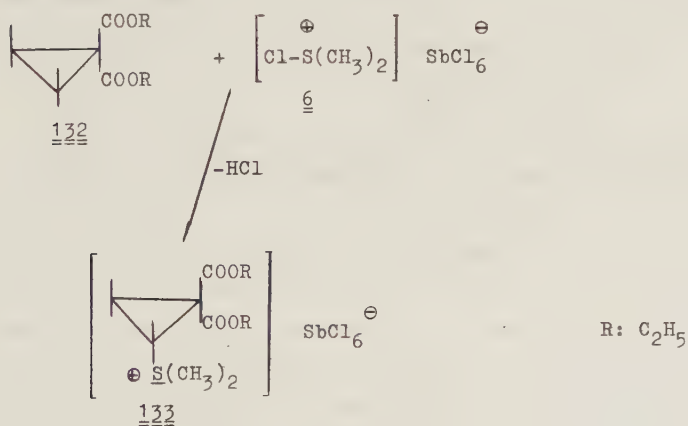
Gleichung 51

Auf Grund der Untersuchungen von Gundermann wird angenommen, daß der ölige Rückstand bei der Pyrolyse von 126 aus einem Gemisch von Cyclopropyl-methylsulfid, Allyl-methylsulfid

73) K.D.Gundermann, Chem.Ber. 93,883 (1960).

und Propenyl-methylsulfid besteht. Die Bildung eines solchen Gemisches kann durch thermische Abspaltung von Methylbromid aus 126 über ein 5-Methylmercapto- Δ^1 -pyrazolin erklärt werden.

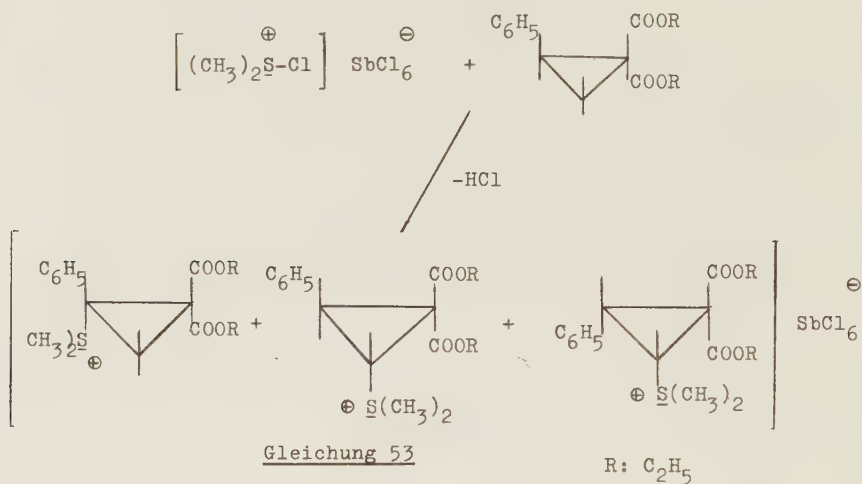
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopropyl-dimethyl-sulfoniumsalzen wurde mit der Reaktion von Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (6) und substituierten Cyclopropanen untersucht. Die Umsetzung von 6 mit 1,1-Di-äthoxycarbonyl-cyclopropan (132) lieferte das 2,2-Diäthoxy-carbonyl-cyclopropyl-dimethyl-sulfoniumsalz 133 (Gl.52).



Gleichung 52

Die Reaktion von 6 mit 1,1-Di-äthoxycarbonyl-2-phenyl-cyclopropan (134) verläuft nicht einheitlich. Es muß angenommen werden, daß der Angriff von 6 an 134 in 2-Stellung und in 3-Stellung erfolgte. Die Reaktion in 3-Stellung führt noch

zusätzlich zu cis- und trans-isomeren Produkten (Gl.53).



Mit 1,2,3-Tri-äthoxycarbonyl-cyclopropan reagierte 6 nicht.

XI. ZUSAMMENFASSUNG

1. Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (6) zeigt in seinem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit DMSO und den Sulfenylchloriden.

Mit primären und sekundären Alkoholen wurden Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze dargestellt, die mit Basen über 1,3-Betaine zu den entsprechenden Carbonylverbindungen zerfallen.

Triphenylcarbinol reagiert mit 6 zu Triphenyl-methyl-hexachloroantimonat (40) und Phenole bilden Dimethyl-(hydroxy-phenyl-)sulfoniumsalze.

Methyl-phenyl-(4-methylmercapto-phenyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (64) wird bei der Reaktion von 6 mit überschüssigem Thioanisol isoliert. Als Zwischenstufe wird das Chlor-(methyl-phenyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (65) angenommen.

Die Bildung von Dimethyl-(α -phenyl-vinyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (67) aus Phenylacetylen und 6 wird durch eine Hydrid-Übertragung formuliert. Versuche mit Phenylacetylen- d_1 geben einen Hinweis für diesen Mechanismus.

Thioäther mit elektronenziehenden Gruppen bilden mit 6 stabile mono-S-methylierte Mercaptale. Die isolierten Verbindungen sind chiral und zeigen im NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Methylprotonen der Dimethyl-sulfonium-Gruppe. Benachbarte Methylenprotonen spalten in ein AB-Signal auf.

Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat (87) wurde dargestellt. 87 reagiert analog 6.

Die Reaktionen des Chlor-dimethyl-sulfoniumsalzes 6 werden

analog den S_N -Reaktionen am Kohlenstoff, als nukleophile Substitution am Sulfonium-Atom formuliert.

2. Dibrom-dimethylsulfid (92) reagiert mit den Natriumsalzen primärer Alkohole zu Aldehyden. Der Reaktionsverlauf wurde durch Deuterierung und die Isolierung von Zwischenstufen aufgeklärt.

3. Alkyl-hypobromite reagieren mit Dimethylsulfid zu Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen und zerfallen durch Basen-einwirkung zu Aldehyden. Bei der Bildung von Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalzen wird als Zwischenstufe tetravalenter Schwefel angenommen.

4. Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3) wurde durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111) erhalten.

5. Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111) reagiert mit Diazomethan zu 5-Dimethyl-sulfonium-4'-pyrazolin-bromid (126). Bei der Pyrolyse von 126 wird Pyrazol isoliert. Dimethyl-(β,β -diphenyl-vinyl)-sulfonium-fluoroborat (124) und 9-(Dimethyl-sulfonium-methylen-)fluoren-fluoroborat (125) wurden neu dargestellt. Diese Verbindungen reagieren nicht mit Diazomethan.

6. Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (6) reagiert mit Cyclopropanen zu Cyclopropyl-sulfoniumsalzen.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Die dargestellten Sulfoniumsalze mit SbCl_6^- - Ionen sind z.T. wenig beständig und spalten leicht Chlorwasserstoff ab. Für ihre analytische Kohlenstoff- und Wasserstoff Bestimmung wurde V_2O_5 als Verbrennungskatalysator benutzt.

Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian Associates, Typ A60, aufgenommen.

Für die IR-Spektren wurde ein Infrarot-Gitterspektrograph "Perkin Elmer 225" benutzt.

Die Massenspektren wurden freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst AG und dem Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität in Marburg, durchgeführt.

1. n-Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (19):

Zu einer Suspension von 8,65 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml abs. Methylenchlorid werden langsam 1,5 g (0,02 Mol) n-Butanol getropft. Unter Rückfluß wird zum gelinden Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dreitägigem Stehen wird abgesaugt und mit Äther mehrmals gewaschen.

Farblose Nadeln aus 1 Tl. Butanol. Zers.-P. 104°

Ausbeute: 7,8 g (83,1 % d.Th.)

$C_6H_{15}OS$	} $SbCl_6$	(469,7)	Ber.	C 15,35	H 3,23
			Gef.	C 15,09	H 3,03

2. Isobutoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (20):

8,65 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat werden in 20 ml abs. Methylenchlorid suspendiert und mit 3 ml Isobutanol versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht kristallisieren beim Abkühlen farblose Blättchen. Der Niederschlag wird schnell abgesaugt und mit Äther mehrmals gewaschen.

Farblose Blättchen aus 5 Tln. Methylenchlorid. Zers.-P. 118°.

Ausbeute: 8,1 g (86,2 % d.Th.)

$C_6H_{15}OS$	} $SbCl_6$	(469,7)	Ber.	C 15,35	H 3,23
			Gef.	C 15,58	H 3,13

3. n-Pentoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (21):

8,65 g (0,02 Mol) Chlordimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml abs. Methylenchlorid suspendiert, werden mit 2 ml n-Pentanol versetzt. Nach kurzem Erwärmen wird der größte Teil des Salzes beim Abkühlen in einer Methanol/Trockeneis Kältemischung ausgefällt. Mit Äther wird nachgefällt. Farblose Nadeln aus 6 Tln. Äthylenchlorid. Zers.-P. 106°. Ausbeute: 8,1 g (83,8 % d.Th.)

$C_7H_{17}OS$	} $SbCl_6$	(483,8)	Ber.	C 17,38	H 3,56
			Gef.	C 17,29	H 3,38

4. n-Hexoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (22):

3 ml n-Hexanol werden zu einer Suspension von 8,65 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml abs. Methylenchlorid zugetrpf. Es wird schwach erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen kristallisiert der größte Teil des Salzes. Der Rest wird mit Äther gefällt. Farblose Blättchen aus 2 Tln. Hexanol. Zers.-P. 76°.

$C_8H_{19}OS$	} $SbCl_6$	(497,8)	Ber.	C 19,29	H 3,84
			Gef.	C 19,58	H 3,98

Ausbeute: 7,52 g (75,5 % d.Th.)

5. Benzoxo-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (23):

59,9 g (0,139 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit KFG-Rührer in 100 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. Unter Erwärmen bis zum schwachen Sieden werden langsam 16,5 g (0,152 Mol) Benzylalkohol zugetrpf. Nach einer

halben Stunde ist das Chlor-dimethyl-sulfoniumsalz in Lösung gegangen. Beim Abkühlen der gelben Lösung kristallisiert das Benzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in gelben Nadeln aus. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Gelbe Nadeln aus 4 Tln. Methylenchlorid/Äthylenchlorid 5:3.

Zers.-P. 98° .

Ausbeute: 49,1 g (70,3 % d.Th.)

$C_9H_{13}OS$	} $SbCl_6$	(503,7)	Ber.	C 21,44	H 2,60
			Gef.	C 21,71	H 2,50

6. p-Nitro-benzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (24):

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 43,2 g (0,1 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 75 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. Es wird anschließend langsam eine konzentrierte Lösung von 15,3 g (0,1 Mol) p-Nitrobenzyl-alkohol in abs. Methylenchlorid zugetropft. Lebhaftes HCl-Entwicklung setzt ein. 30 Min. wird unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Es entstehen zwei Schichten. Das untenstehende braune Öl kristallisiert beim Anreiben und Abkühlen. Die restliche Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei sich weiteres Salz abscheidet.

Blaßgelbe Nadeln aus Methylenchlorid/Äthylenchlorid 5:4.

Zers.-P. 130° .

Ausbeute: 41,7 g (76 % d.Th.)

$C_9H_{12}O_3NS$	} $SbCl_6$	(548,8)	Ber.	C 19,70	H 2,21
			Gef.	C 19,78	H 2,28

7. p-Methylbenzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat (25):

43,2 g (0,1 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat werden in 100 ml Methylenchlorid suspendiert. Eine Lösung von 12,2 g (0,1 Mol) p-Methylbenzyl-alkohol in 100 ml Methylenchlorid gelöst wird rasch zugetropft. Die Reaktion wird unter Kühlung bei -20° durchgeführt. Nach beendeter Zugabe des Alkohols tritt völlige Lösung ein. Die schwachgelbe Lösung wird in 400 ml eiskalten Äther gegossen und das Salz 25 fällt aus. Aus Methylenchlorid und abs. Äther wird umgefällt. Das isolierte Salz zersetzt sich nach wenigen Minuten bei Zimmertemperatur und Normaldruck und muß deshalb unter starker Kühlung (Trockeneis) aufbewahrt werden.

Schwachgelbe Kristalle vom Zers.-P. 51° .

Ausbeute: 32,1 g (62 % d.Th.)

$C_{10}H_{15}OS$	} $SbCl_6$ (517,6)	Ber.	C 23,20	H 2,92
		Gef.	C 23,57	H 3,04

8. sek. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (26):

21,6 g (0,05 Mol) Chlordimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml Methylenchlorid suspendiert und 3 ml sek. Butanol rasch zugetropft. Bis zur völligen Lösung des Salzes wird schwach erwärmt. Dann wird in 200 ml eiskalten Äther gegossen und 26 isoliert. Aus Methylenchlorid wird mit abs. Äther umgefällt.

Farblose Blättchen vom Zers.-P. 119° .

Ausbeute: 15,4 g (65,6 % d.Th.)

$C_6H_{15}OS$ } $SbCl_6$	(469,7)	Ber.	C 15,35	H 3,23
		Gef.	C 15,41	H 3,28

9. 1-Methyl-butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat (27):

10,8 g (0,025 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat in 25 ml abs. Methylenchlorid suspendiert und 3 ml sek. Amylalkohol zugegeben. Bis zur völligen Lösung wurde schwach erwärmt. Anschließend in 300 ml abs. Äther gegossen und durch erneutes Auflösen in Methylenchlorid mit abs. Äther gefällt.

Farblose Kristalle vom Zers.-P. 107° .

Ausbeute: 10,3 g (85,2 % d.Th.)

$C_7H_{17}OS$ } $SbCl_6$	(483,8)	Ber.	C 17,38	H 3,56
		Gef.	C 17,43	H 3,61

10. 1-Äthyl-butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat (28):

21,6 g (0,05 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat in 40 ml Methylenchlorid suspendiert und 6 ml Hexanol-(3) zusetztropft. Schwach erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist. In 300 ml kalten abs. Äther gegossen und aus Acetonitril/Methylenchlorid mit abs. Äther umgefällt.

Farblose Kristalle vom Zers.-P. 80° .

Ausbeute: 20,6 g (82,5 % d.Th.)

$C_8H_{19}OS$ } $SbCl_6$	(497,8)	Ber.	C 19,29	H 3,84
		Gef.	C 19,48	H 3,88

11. Cyclopentoxo-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (29):

46,0 g (0,106 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml Methylenchlorid suspendiert und 14 ml Cyclopentanol zugetropft. Die Suspension schwach erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist. Anschließend in 250 ml abs. Äther gegossen. Den Niederschlag erneut in Methylenchlorid gelöst und mit abs. Äther gefällt.

Farblose Kristalle vom Zers.-P. 81° .

Ausbeute: 42,5 g (82,9 % d.Th.)

$C_7H_{15}OS$ } $SbCl_6$	(481,5)	Ber.	C 17,47	H 3,14
		Gef.	C 17,66	H 3,33

12. Cyclohexoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (30):

11,5 g (0,026 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und 3 ml Cyclohexanol zugegeben. Die Suspension schwach erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist. Anschließend mit 100 ml abs. Äther gefällt. In Methylenchlorid gelöst und nochmals mit abs. Äther gefällt.

Farblose Kristalle vom Zers.-P. 83° .

Ausbeute 9,5 g (72 % d.Th.)

$C_8H_{17}OS$ } $SbCl_6$	(495,5)	Ber.	C 19,38	H 3,45
		Gef.	C 18,92	H 3,25

13. Propargyloxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (31):

4,32 g (0,01 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat werden in 50 ml Methylenchlorid suspendiert. Die Suspension wird unter starkem Rückfluß erhitzt und langsam 25 ml Propargylalkohol zugetropft. Nach einiger Zeit erfolgt vollständige Lösung. Am Rotationsverdampfer wird eingeeengt und das Salz mit Äther gefällt.

Farblose Nadeln vom Zers.-P. 118°.

Ausbeute: 3,2 g (70,7 % d.Th.)

$C_5H_9OS \} SbCl_6$	(451,7)	Ber.	C 13,28	H 2,00
		Gef.	C 13,06	H 2,12

14. α -Benzoyl-benzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (32):

4,3 g (0,01 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und 2,4 g Benzoin portionsweise zugegeben. Bis zur vollständigen Lösung wurde schwach erwärmt. Beim Abkühlen bilden sich farblose Kristalle. Mit abs. Äther wird vollständig gefällt.

Farblose Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 95°.

Ausbeute: 4,4 g (73,3 % d.Th.)

$C_{16}H_{17}OS \} SbCl_6$	(607,6)	Ber.	C 31,61	H 2,81
		Gef.	C 31,49	H 2,76

15. tert. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat (38):

21,6 g (0,05 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat werden in 20 ml abs. Methylenchlorid suspendiert und mit einer Lösung von 5 ml tert. Butanol in 5 ml abs. Methylenchlorid versetzt. Beim Erhitzen unter Rückfluß tritt Lösung ein. Mit Äther fallen in der Kälte farblose Kristalle aus. Beim Einengen der restlichen Lösung wird ein gelbes Öl erhalten, das nicht mehr kristallisiert.

Farblose Kristalle vom Zers.-P. 91° .

Ausbeute: 5,3 g (22,6 % d.Th.)

$C_6H_{15}OS$	} $SbCl_6$	(469,7)	Ber.	C 15,35	H 3,23
			Gef.	C 15,68	H 3,13

16. Trityl-hexachloroantimonat (40):

5,2 g (0,02 Mol) Triphenylcarbinol werden in 60 ml abs. Methylenchlorid gelöst und in eine Suspension von 8,65 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat-in in wenig Methylenchlorid suspendiert-gegeben. Nach vollständiger Lösung wird Methylenchlorid im Vakuum abgedampft und das orangegelbe Salz abgesaugt und mit abs. Äther gewaschen. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 140° und enthält auf Grund des NMR-Spektrums nur aromatische Protonen.

Ausbeute: 10,9 g (94,5 % d.Th.)

Die isolierte Verbindung wurde unabhängig aus Tritylchlorid und $SbCl_5$ dargestellt und ist identisch⁷⁴⁾.

74) D.W.A.Sharp u. N.Sheppard, J.chem.Soc..674, (1957).

17. Äthoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (46)
durch Austauschreaktion:

4,8 g (0,01 Mol) Cyclopentoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (29) in 20 ml abs. Äthanol gelöst und 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend mit abs. Äther gefällt und mehrmals mit abs. Äther gewaschen.

Farblose Kristalle aus wenig abs. Äthanol. Zers.-P. 104°.

Ausbeute: 2,6 g (59% d.Th.)

$C_4H_{11}OS$	} $SbCl_6$	(441,4)	Ber.	C 11,13	H 2,50
			Gef.	C 11,24	H 2,73

Die isolierte Verbindung ist mit der unabhängig dargestellten Probe⁸⁾ identisch.

18. Iso-Propoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (47)
durch Austauschreaktion:

4,8 g (0,01 Mol) Cyclopentoxy- dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (29) in 20 ml abs. Isopropanol gelöst und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Mit abs. Äther gefällt und mehrmals mit abs. Äther gewaschen.

Farblose Kristalle aus wenig Isopropanol. Zers.-P. 130°.

Ausbeute: 3,2 g (70,3 % d.Th.)

NMR- und IR-Spektrum sind mit der unabhängig dargestellten Probe⁸⁾ identisch.

19. Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoxy-dimethyl-
-sulfonium-hexachloroantimonat (23) mit tert. Aminen
in Methylenchlorid:

25,2 g (0,05 Mol) Benzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat (23) werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst.
Die Aminzugabe erfolgt rasch und in stöchiometrischen
Mengen. Die entstandenen quartären Ammoniumsalze werden mit
abs. Äther gefällt, die Lösungen filtriert und im Wasser-
strahlvakuum eingeengt. Es bleibt ein bräunliches Öl zurück,
das im Vakuum fraktioniert wird. (Kp_{14mm} : 65-68°)

In Abhängigkeit von den eingesetzten tert. Aminen wurden
folgende Ausbeuten an Benzaldehyd erhalten:

6,91 ml Triäthylamin	2,07 g (39 % d.Th.)
11,9 ml Tributylamin	2,70 g (51 % d.Th.)
8,4 ml Diisopropyläthylamin	1,86 g (35 % d.Th.)

Benzaldehyd wurde als 2,4-Dinitro-phenyl-hydraxon
identifiziert. Schmp. 235° (Lit.⁷⁴⁾ 237°)

Mit einer unabhängig dargestellten Probe wurde ein identisches
IR-Spektrum erhalten.

74) Ch.D.Hodgman, R.C.Weast u. S.M.Selby, in Handbook of
Chemistry and Physics, Tables of identification of
Organic Compounds, S.68ff, Chemical Rubber Publishing Co.,
Cleveland (1960).

20. Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (23) mit tert. Aminen in ätherischer Suspension:

Die Versuche wurden analog 19. durchgeführt. Als Lösungsmittel werden 300 ml abs. Äther eingesetzt. Nach beendeter Aminzugabe wird 6 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt.

6,9 ml Triäthylamin	2,28 g (43 % d.Th.)
11,9 ml Tributylamin	2,49 g (47 % d.Th.)
8,4 ml Diisopropyläthylamin	2,60 g (49 % d.Th.)
9,8 ml Dicyclohexylmethylamin	2,71 g (51 % d.Th.)

21. Formaldehyd aus Methoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (48) in abs. Methanol:

4,2 g (0,01 Mol) Methoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (48) in 50 ml abs. Methanol gelöst und 1,4 ml Triäthylamin zugegeben. 15 Min. gerührt und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30% Perchlorsäure versetzt.

Ausbeute: 1,20 g (58 % d.Th.)

Schmp. 166° (Lit. 167°)

22. Acetaldehyd aus Äthoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (46) in abs. Äthanol:

4,4 g (0,01 Mol) Äthoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (46) in 50 ml abs. Äthanol gelöst und analog 21. umgesetzt. Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt.

Ausbeute: 1,35 g (62 % d.Th.)

Schmp. 146° (Lit. 148°)

23. Aceton aus Isopropoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (47) in abs. Isopropanol:

4,5 g (0,01 Mol) Isopropoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (47) in 50 ml abs. Isopropanol gelöst. Analog 21. umgesetzt. Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert.

Ausbeute: 1,25 g (53 % d.Th.)

Schmp. 126° (Lit. 126°)

24. Allgemeine Vorschrift für die Einwirkung von Triäthylamin auf Alkoxy-dimethyl-sulfoniumsalze:

0,02 Mol Alkoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat werden in 100 ml abs. Äther suspendiert und 0,02 Mol Triäthylamin zugetropft. 6 Stdn. wird bei Zimmertemperatur gerührt. Die ätherische Lösung von dem gelblich gefärbten Rückstand dekantiert und mit 50 ml Äthanol versetzt. Die dargestellten Aldehyde bzw. Ketone werden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird in 30% Perchlorsäure gelöst.

Formaldehyd:

Salz: Methoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (48).

Ausbeute: 1,35 g (32 % d.Th.) Schmp. 166°

Acetaldehyd:

Salz: Äthoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (46).

Ausbeute: 1,75 g (39 % d.Th.) Schmp. 146°

Propionaldehyd:

Salz: Propoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (49).

Ausbeute: 1,2 g (25 % d.Th.)

Schmp. 150° (Lit.150°)

Butyraldehyd:

Salz: Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (19).

Ausbeute: 0,95 g (19 % d.Th.)

Schmp. 121° (Lit.123°)

Isobutyraldehyd:

Salz: Isobutoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (20).

Ausbeute: 1,55 g (30 % d.Th.)

Schmp. 178° (Lit.182°)

Valeraldehyd:

Salz: Pentoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (21).

Ausbeute: 2,0 g (37,5 % d.Th.)

Schmp. 95° (Lit.98°)

Capronaldehyd:

Salz: Hexoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (22).

Ausbeute: 1,5 g (27 % d.Th.)

Schmp. 102° (Lit.104°)

4-Nitrobenzaldehyd:

Salz: 4-Nitro-benzoxo-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (24).

Ausbeute: 2,9 g (44 % d.Th.)

Schmp. 320° (Lit.320°)

4-Methyl-benzaldehyd:

Salz: 4-Methyl-benzoxo-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat (25).

Ausbeute: 1,5 g (25 % d.Th.)

Schmp. 234° (Lit.234°)

Anisaldehyd:

Salz: 4-Methoxy-benzyloxy-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat (50).

Ausbeute: 0,7 g (11 % d.Th.) Schmp. 248° (Lit. 254°)

Aceton:

Salz: Isopropoxy -dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (47).

Ausbeute: 2,25 g (47 % d.Th.) Schmp. 126°

Methyläthylketon

Salz: sek. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (26).

Ausbeute: 1,15 g (23 % d.Th.) Schmp. 113° (Lit. 115°)

Methylpropylketon

Salz: 1-Methyl-butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (27).

Ausbeute: 1,8 g (34 % d.Th.) Schmp. 140° (Lit. 144°)

Äthylpropylketon

Salz: 1-Äthyl-butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (28).

Ausbeute: 1,45 g (26 % d.Th.) Schmp. 128° (Lit. 130°).

Cyclopentanon

Salz: Cyclopentoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (29).

Ausbeute: 1,1 g (21 % d.Th.) Schmp. 145° (Lit. 146°)

Cyclohexanon

Salz: Cyclohexyloxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (30).

Ausbeute: 1,9 g (34 % d.Th.) Schmp. 160° (Lit. 160°)

Propargylaldehyd

Salz: Propargyloxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (31).

Ausbeute: 1,2 g (26 % d.Th.) Schmp. 118°

25. Methyläthylketon aus sek. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (26) in Äther/Äthanol Gemisch:

6,5 g (0,014 Mol) sek. Butoxy-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (26) in einem Gemisch aus 10 ml abs. Äthanol und 80 ml abs. Äther suspendiert. 1,9 ml Triäthylamin in 2 Min. zugetropft. 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt.

Ausbeute: 2,9 g (84 % d.Th.) Schmp. 113°

26. Dimethyl-(4-hydroxy-phenyl)-sulfonium-hexachloroantimonat (13):

5 g Phenol in 20 ml Methylenchlorid gelöst und portionsweise 21,6 g (0,05 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat zugegeben. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung und heftige HCl-Entwicklung setzt ein. Nach 10 Min. fallen hellgelbe Kristalle aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen.

Gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Äthylenchlorid (4:3).

Zers.-P. 148°.

Ausbeute: 14,9 g (59,8 % d.Th.)

$C_8H_{11}OS \} SbCl_6$ (489,4)

Ber. C 19,61 H 2,24

Gef. C 19,72 H 2,42

27. Dimethyl-(4-methoxy-phenyl-)sulfonium-hexachloro-
antimonat (51):

4,8 g Dimethyl-(4-hydroxy-phenyl-)sulfonium-hexachloro-
antimonat (13) in 50 ml abs. Methanol gelöst. Überschüssiges
Diazomethan in 25 ml Methylenchlorid, dargestellt aus 5 g
Nitrosomethylharnstoff, unter Kühlung mit Eiswasser zugegeben.
Nach beendeter N_2 -Entwicklung mit 150 ml Äther versetzt und den
Niederschlag mehrmals mit Äther gewaschen.

Hellorangefarbene Kristalle aus Äthylenchlorid.

Zers.-P. 163° .

Ausbeute: 3,6 g (71,5 % d.Th.)

$C_9H_{13}OS \} SbCl_6$ (403,5)

Ber. C 21,45 H 2,60

Gef. C 20,99 H 2,64

Die isolierte Verbindung ist mit der unabhängig dargestellten
Probe⁸⁾ identisch.

28. Dimethyl-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (52):

1,5 g o-Kresol in 7 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0° ge-
kühlt. Portionsweise 4,3 g (0,01 Mol) Chlor-dimethyl-
-sulfonium-hexachloroantimonat zugegeben. Heftige HCl-Ent-
wicklung. 2 Stdn. bei 0° und 30 Min. bei Zimmertemperatur
gerührt. 50 ml CCl_4 zugegeben und den Niederschlag mehrmals
mit CCl_4 gewaschen.

Hellgelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 160° .

Ausbeute: 4,0 g (79,4 % d.Th.)

$C_9H_{13}OS$	} $SbCl_6$	(503,5)	Ber.	C 21,45	H 2,60
			Gef.	C 21,80	H 2,72

29. Dimethyl-(2-hydroxy-4-methyl-phenyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (53):

1,5 g p-Kresol in 7 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0° gekühlt. 4,3 g (0,01 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat portionsweise zugegeben. 30 Min bei 0° und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. 50 ml CCl_4 zugegeben und den Niederschlag mehrmals mit CCl_4 gewaschen.

Gelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 137°.

Ausbeute: 4,1 g (81,4 % d.Th.)

$C_9H_{13}OS$	} $SbCl_6$	(503,5)	Ber.	C 21,45	H 2,60
			Gef.	C 21,11	H 2,79

30. Dimethyl-(4-hydroxy-naphthyl-1-)sulfonium-hexachloroantimonat (55):

4 g α -Naphthol in 10 ml Methylenchlorid und 10 ml Acetonitril gelöst. Portionsweise 10,8 g (0,025 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat zugegeben. Heftige HCl-Entwicklung. 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit CCl_4 gewaschen.

Dunkelrote Kristalle aus Äthanol. Zers.-P. 159°.

Ausbeute: 11,2 g (83 % d.Th.)

$C_{12}H_{13}OS$	} $SbCl_6$	(539,6)	Ber.	C 26,70	H 2,42
			Gef.	C 26,53	H 2,59

31. Dimethyl-(4-hydroxy-phenyl-)sulfonium-chlorid (58):

6,2 g (0,1 Mol) Dimethylsulfid in 50 ml CCl_4 gelöst und auf -15° gekühlt. 7,0g Chlor in 100 ml CCl_4 gelöst, auf -15° gekühlt und langsam zur Lösung von Dimethylsulfid in CCl_4 tropfen lassen. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe werden 10 g Phenol portionsweise zugegeben. 1 Stde. bei -15° und 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt. Heftige HCl-Entwicklung setzt ein. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit CCl_4 gewaschen. Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 164° .

Ausbeute: 14,8 g (78 % d.Th.)

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OS}$	} Cl (190,4)	Ber.	C 50,42	H 5,77
		Gef.	C 50,68	H 5,84

32. 4-Hydroxy-thioanisol:

4,0 g (0,021 Mol) Dimethyl-(4-hydroxy-phenyl-)sulfonium-chlorid (58) werden 15 Min. auf 170° erhitzt. Der farblose Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 84° .

Ausbeute: 2,9 g (98 % d.Th.)

$\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}$	(140)	Ber.	C 60,01	H 5,71
		Gef.	C 60,04	H 5,71

33. Dimethyl-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl-)sulfonium-chlorid (54):

Gleicher Ansatz wie unter 31. durchgeführt.

12,2g 2,6-Dimethylphenol portionsweise zugegeben.

30 Min. bei -15° und 30 Min. bei Zimmertemperatur gerührt.

Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 152° .

Ausbeute: 19,3 g (88 % d.Th.)

$C_{10}H_{15}OS$ } Cl (218,6)	Ber.	C 54,93	H 6,90
	Gef.	C 54,63	H 6,89

34. 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-thioanisol:

2,2 g (0,01 Mol) Dimethyl-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-
-sulfonium-chlorid (54) werden 15 Min. auf 160° erhitzt.
Der farblose Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert.
Schmp. 63° .

Ausbeute: 1,5 g (91 % d.Th.)

$C_9H_{12}OS$ (168)	Ber.	C 64,29	H 7,14
	Gef.	C 64,47	H 7,16

35. Dimethyl-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-sulfonium-
-chlorid (52):

Gleicher Ansatz wie unter 31. durchgeführt.

11,0 g o-Kresol portionsweise zugegeben. 30 Min. bei -15°
und 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt.

Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 158° .

Ausbeute: 18,7 g (92 % d.Th.)

$C_9H_{12}OS$ } Cl (203,4)	Ber.	C 53,09	H 5,89
	Gef.	C 53,15	H 5,85

36. Dimethyl-(4-hydroxy-naphthyl-1-)-sulfonium-chlorid (55):

Gleicher Ansatz wie unter 31. durchgeführt.

15 g α -Naphthol portionsweise zugegeben. Langsam auf
Zimmertemperatur gebracht und 90 Min. gerührt.

Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 147° .

Ausbeute: 19,8 g (82 % d.Th.)

$C_{12}H_{13}OS$ } Cl (240,,6)	Ber.	C 59,90	H 5,44
	Gef.	C 59,60	H 5,40

37. Methyl-phenyl-(4-methylmercapto-phenyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (64):

8,6 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-antimonat in 10 ml Methylenchlorid suspendiert. 5 ml Thioanisol zugegeben und 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt. Mit 50 ml Äther versetzt und den Niederschlag mehrmals mit Äther gewaschen.

Orangegefärbte Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 129°.

Ausbeute: 6,2 g (53 % d.Th.)

$C_{14}H_{15}S_2$ } $SbCl_6$ (581,7)	Ber.	C 28,90	H 2,59
	Gef.	C 28,71	H 2,55
	Ber.	Cl 36,57	
	Gef.	Cl 36,56 u. 36,84	

38. Dimethyl-(α -phenyl-vinyl-)sulfonium-hexachloro-
antimonat (67):

2,5 g (0,0245 Mol) Phenylacetylen in 20 ml abs. Methylenchlorid gelöst und auf -15° gekühlt. Portionsweise 11 g (0,0254 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat zugegeben.

Die anfangs rote Lösung geht innerhalb weniger Minuten in tiefes Violett über. Langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und noch 15 Min. gerührt. Mit abs. Äther wird ein schmieriger brauner Niederschlag erhalten, der mehrmals in Nitromethan gelöst und mit Äther gefällt wird.

Hellgelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 148°.

Ausbeute: 1,85 g (15 % d.Tr.)

$C_{10}H_{13}S$ } $SbCl_6$ (500)	Ber.	C 24,0	H 2,6
	Gef.	C 24,2	H 2,4
	Ber.	Cl 42,6	S 6,4
	Gef.	Cl 43,2	S 6,1

39. Phenylacetylen-d₁:

Zur Darstellung von Phenylacetylen-d₁ wurden sämtliche Reaktionsgefäße ausgeheizt und unter Schutzgas (Argon) gehalten.

15g frisch destilliertes Phenylacetylen und 3,4 g Natrium werden in 250 ml abs. Äther 2,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Phenylacetylen-Natrium wird mit 30 ml Deuteriumoxid hydrolysiert. Die ätherische Phase wird abgetrennt und mit wenig Deuteriumoxid gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die destillative Aufarbeitung ergab Phenylacetylen 88,9% d₁. Um den Deuteriumgehalt zu erhöhen, wurde Phenylacetylen-d₁ (88,9%) über CaO mit 15 ml Deuteriumoxid 19 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde massenspektrometrisch (m/e=103) Phenylacetylen-d₁, 94,6% d₁, ermittelt.

40. Umsetzung von Phenylacetylen-d₁ mit Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat:

Der Versuch wurde analog 38. durchgeführt. Es wurde unter Schutzgas (Argon) in ausgeheizten Reaktionsgefäßen gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Molekularsieb 4Å getrocknet.

4,3 g (0,01 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. 1,5 g Phenylacetylen-d₁ in 5 ml abs. Methylenchlorid zugetropft.

Hellgelbe Kristalle aus abs. Äthylenchlorid. Zers.-P. 148°.

NMR-Spektren:

a) Lösungsmittel CD_3NO_2 ($\delta_{\text{TMS}}=0$).

$\delta = 7.69$ ppm (5H), $\delta = 3.0$ ppm (6H), $\delta = 6.52$ ppm, $\delta = 6.58$ ppm

b) $\delta = 7.75$ ppm (5H), $\delta = 3.18$ ppm (6H), $\delta = 6.40$ ppm, $\delta = 6.58$ ppm

Aus den NMR-Spektren wurde ein Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff von ca. 40% ermittelt.

41. Dimethyl-(methoxycarbonyl-methylmercapto-methyl-)-sulfonium-hexachloroantimonat (77):

23g (0,053 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 20 ml Methylenchlorid suspendiert. 8 g Methylmercaptoessigsäuremethylester bei 0° zugetropft. Auf Zimmertemperatur erwärmt und 48 Stdn. gerührt. Den Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen.

Farblose Nadeln aus Methylenchlorid/Äthylenchlorid 4:3.

Zers.-P. 116° .

Ausbeute: 19,6 g (71 % d.Th.)

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2$	} SbCl_6 (515,6)	Ber.	C 13,97	H 2,52	S 12,43
		Gef.	C 14,07	H 2,50	S 12,35

42. Dimethyl-(äthoxycarbonyl-methylmercapto-methyl-)-sulfonium-hexachloroantimonat (78):

23 g (0,053 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat in 25 ml Methylenchlorid suspendiert und bei 0° 8 g Methylmercaptoessigsäureäthylester zugetropft. 24 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und der Niederschlag abgesaugt.

Hellgelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Äthylenchlorid 4:3.

Zers.-P. 106°

Ausbeute: 18 g (58 % d.Th.)

$C_7H_{15}O_2S_2$	} $SbCl_6$	(529,6)	Ber.	C 15,86	H 2,85
			Gef.	C 16,09	H 2,91

43. Dimethyl-(benzoyl-methylmercapto-methyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (79):

27 g Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (0,063 Mol) in 35 ml Methylenchlorid suspendiert. 11 g Methyl-phenacylsulfid zugegeben und 48 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen.

Hellgelbe Kristalle aus Äthylenchlorid/Methylenchlorid 4:3.

Zers.-P. 136°.

Ausbeute: 32 g (91,2 % d.Th.)

$C_{11}H_{15}OS_2$	} $SbCl_6$	(561,6)	Ber.	C 23,51	H 2,67
			Gef.	C 23,68	H 2,70

44. Dimethyl-(benzoyl-phenylmercapto-methyl-)sulfonium-hexachloroantimonat (80):

21,6 g (0,05 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat portionsweise zu einer Lösung von 11,4 g Phenyl-phenacylsulfid in 25 ml Methylenchlorid gegeben. 24 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt.

Gelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 140°.

Ausbeute: 24,8 g (79,5 % d.Th.)

$C_{16}H_{17}OS_2$	} $SbCl_6$	(623,7)	Ber.	C 30,80	H 2,74
			Gef.	C 30,92	H 2,91

45. Dimethyl-(benzoyl-benzylmercapto-methyl-)sulfonium-
-hexachloroantimonat (81):

8,6 g (0,02 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloro-
antimonat in 30 ml Methylenchlorid suspendiert und
5 g Benzyl-phenacylsulfid zugegeben.

Gelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 125°.

Ausbeute: 11,4 g (89 % d.Th.)

$C_{17}H_{19}OS_2$	} $SbCl_6$ (637,7)	Ber.	C 32,00	H 3,00
		Gef.	C 31,83	H 3,04

46. Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat (87):

7,33 g (0,0805 Mol) Tetrahydrothiophen werden in 50 ml abs.
Methylenchlorid gelöst und bei -70° (Methanol/CO₂) innerhalb
90 Min. unter Rühren eine Lösung von 10 ml $SbCl_5$ in 50 ml
abs. Methylenchlorid zugetropft. Nach 60 Min. werden langsam
11,4 g Sulfurylchlorid in 50 ml abs. Methylenchlorid zugetropft.
Nach weiteren 15 Min. rühren wird das Kühlbad entfernt und
über Nacht stehengelassen. Anschließend 2 Stdn. unter Rück-
fluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der farblose Niederschlag
abgesaugt und mit 250 ml Methylenchlorid gewaschen.

Farblose Nadeln aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 120°.

Ausbeute: 28,3 g (74,4 % d.Th.)

C_4H_8ClS	} $SbCl_6$ (458,0)	Ber.	C 10,48	H 1,74
		Gef.	C 10,86	H 1,70

47. Methylmercaptomethyl-tetramethylen-sulfonium-hexa-
-chloroantimonat (88):

28,6 g (0,063 Mol) Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloro-
antimonat werden in 30 ml Methylenchlorid suspendiert und

bei 0° mit 4 g Dimethylsulfid versetzt. 9 Stdn. stehen-
gelassen, den Niederschlag abgesaugt und mit Äther nachgefällt.
Gelbe Kristalle aus wenig Acetonitril. Zers.-P. 107°.

Ausbeute: 19,4 g (65 % d.Th.)

$C_6H_{13}S_2$	} $SbCl_6$	(483,6)	Ber.	C 14,88	H 2,68
			Gef.	C 14,56	H 2,47

Die isolierte Verbindung ist bei Zimmertemperatur nicht
haltbar und zersetzt sich unter Abspaltung von HCl.

48. Acetonyl-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat (89):

7 g Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat
werden mit 5 ml eiskaltem Aceton übergossen. Mit 50 ml
Äther wird gefällt und der Niederschlag mehrmals mit Äther
gewaschen.

Hellgelbe Kristalle aus Acetonitril. Zers.-P. 123°.

Ausbeute: 0,7 g (9,5 % d.Th.)

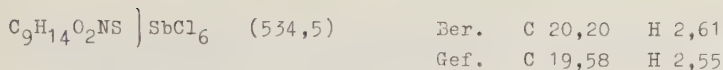
$C_7H_{13}OS$	} $SbCl_6$	(479,5)	Ber.	C 17,52	H 2,71
			Gef.	C 17,74	H 2,69

49. Cyan-äthoxycarbonylmethyl-tetramethylen-sulfonium-
-hexachloroantimonat (90):

28,6 g Chlor-tetramethylen-sulfonium-hexachloroantimonat
werden portionsweise zu 7,07 g (0,063 Mol) Cyanessigsäure-
äthylester in 10 ml Methylenechlorid gegeben. Nach 4 Stdn.
wird der Niederschlag abgesaugt und mit CCl_4 mehrmals
gewaschen.

Gelbe Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 128°.

Ausbeute: 13,6 g (41 % d.Th.)



Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbar und zersetzt sich unter HCl -Abspaltung und Schwarzfärbung.

50. Styrol-dibromid (96):

3 g Styrol in 15ml CCl_4 gelöst und portionsweise 6 g Dibrom-dimethylsulfid zugegeben. Lösungsmittel eingeengt und den Niederschlag abgesaugt.

Farblose Blättchen aus wenig Äthanol. Schmp. 74° .

Ausbeute : 6,9 g (96,6 % d.Th.)

Mischschmelzpunkt : 74°

51. 1,2-Dibrom-cyclohexan (97):

1,5 ml Cyclohexen in 10 ml Methylenchlorid gelöst und portionsweise 2,2 g (0,01 Mol) Dibrom-dimethylsulfid zugegeben.

Kp_{18} : 123° $n_D^{20} = 1,5543$

52. Methoxy-dimethyl-sulfonium-pikrylsulfonat (98):

2,2 g (0,01 Mol) Dibrom-dimethylsulfid in 10 ml abs. Methanol suspendiert und bei -10° (Eis/ $NaCl$) eine Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ml abs. Methanol zugetropft. Anschließend gerührt, bis die Gelbfärbung verschwunden ist. Mit methanolischer Pikrylsulfonsäure versetzt. Mit 50 ml Äther vollständig gefällt, den Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen.

Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 168° .

Ausbeute: 1,7 g (44,1 % d.Th.)

C_3H_9OS	} $C_6H_2O_9N_3S$	(385,1)	Ber.	C 28,04	H 2,87
			Gef.	C 28,21	H 2,93

Im Filtrat wurde qualitativ Formaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen. Schmp. 166° .

53. Darstellung von Methoxy-dimethyl-sulfonium-pikrylsulfonat aus Dimethylsulfoxid:

1,5 g (0,01 Mol) Trimethyl-oxonium-fluoroborat in 10 ml abs. Methylenchlorid mit 1 g abs. Dimethylsulfoxid versetzt und 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt. 50 ml Äther zugegeben. Beim Abkühlen auf -70° (Methanol/ CO_2) kristallisiert die untere Schicht. Der Niederschlag wird abgesaugt und erneut in Methylenchlorid gelöst und mit Äther gefällt. Farblose Kristalle vom Zersetzungspunkt 107° (Lit.^{15,16}) 108°)

Pikrylsulfonat: Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 168° .

54. Äthoxy-dimethyl-sulfonium-pikrylsulfonat:

Analog Versuch Nr. 52 durchgeführt. Als Lösungsmittel abs. Äthanol eingesetzt.

Farblose Nadeln aus Äthanol. Zers.-P. 175° .

Ausbeute: 2,2 g (55 % d.Th.)

$C_4H_{11}OS$	} $C_6H_2O_9N_3S$	(399,3)	Ber.	C 30,07	H 3,28
			Gef.	C 30,12	H 3,34

55. Darstellung von Äthoxy-dimethyl-sulfonium-pikryl-sulfonat aus Dimethylsulfoxid:

Analog Nr.53 mit 1,9 g Triäthyl-oxonium-fluoroborat dargestellt.

Ausbeute: 0,8 g (41,3 % d.Th.) Zers.-P. 38°.

Pikrylsulfonat: Farblose Nadeln aus Äthanol. Zers.-P. 175°.

56. Nachweis von Dimethylsulfid-d₄ (99):

4,4 g (0,02 Mol) Dibrom-dimethylsulfid in 5 ml Methanol-d₄ suspendiert und unter Kühlung (Eis/NaCl) 0,95 g Natrium in 15 ml Methanol-d₄ zugetropft. 5 Min. gerührt, filtriert und durch vorsichtige Destillation Dimethylsulfid in wenig Methanol-d₄ angereichert. Kp: 45-50°.

Massenspektrometrisch wurde Dimethylsulfid-d₄ (m/e=63) nachgewiesen. Der Anteil betrug 54% zu m/e=62.

Austauschversuch mit Dimethylsulfid in Methanol-d₄:

0,3 g Dimethylsulfid wurden 24 Stdn. in einer Lösung von 0,1g Natrium in 5 ml Methanol-d₄ stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte massenspektrometrisch kein Dimethylsulfid-d₄ nachgewiesen werden.

57. Allgemeine Vorschrift zur Einwirkung von primären Alkoholaten auf Dibrom-dimethylsulfid:

2,2 g (0,01 Mol) Dibrom-dimethylsulfid werden in 10 ml Alkohol suspendiert und 0,46 g (0,02 Mol) Natrium in 10 ml Alkohol gelöst langsam zugetropft. Die Reaktion wird mit Eiswasser gekühlt. 2 Min. wird gerührt und sofort

2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30% Perchlorsäure zugegeben.

Formaldehyd:

Ausbeute: 1,7 g (80,9 % d.Th.) Schmp. 166°

Acetaldehyd:

Ausbeute: 1,2 g (53,5 % d.Th.) Schmp. 147°

58. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Aldehyden
mit Dibrom-dimethylsulfid in Gegenwart von Triäthylamin:

0,23 g (0,01 Mol) Natrium in 10 bis 15 ml Alkohol gelöst
und zur Suspension von 2,2 g (0,01 Mol) Dibrom-dimethyl-
sulfid in 10 ml Alkohol tropfen lassen. Die Reaktion wird mit
Eiswasser gekühlt. Anschließend 1,0 ml Triäthylamin zugegeben.
2 Min. gerührt und sofort mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin
in 30% Perchlorsäure versetzt.

Acetaldehyd:

Ausbeute: 1,8 g (80,3 % d.Th.) Schmp. 147°

Propionaldehyd:

Ausbeute: 1,5 g (63 % d.Th.) Schmp. 148°

Butyraldehyd:

Ausbeute: 1,1 g (43,6 % d.Th.) Schmp. 121°

Isovaleraldehyd:

Ausbeute: 1,2 g (45,1 % d.Th.) Schmp. 121° (Lit. 123°)

Capronaldehyd:

Ausbeute: 1,25 g (44,6 % d.Th.) Schmp. 102°

Önanthaldehyd (Heptanal):

Ausbeute: 0,95 g (32,3 % d.Th.)

Schmp. 108° (Lit.108°)

Caprylaldehyd (Octanal):

Ausbeute: 0,8 g (25,9 % d.Th.)

Schmp. 106° (Lit.196°)

Benzaldehyd:

Ausbeute: 1,65 g (57,6 % d.Th.)

Schmp. 235°

59. Darstellung von Aldehyden mit Dibrom-tetrahydrothiophen:

Analog Vorschrift Nr.57. 2,48 g (0,01 Mol) Dibrom-tetrahydrothiophen (106) werden eingesetzt. Die Aldehyde wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert.

Acetyldehyd:

Ausbeute: 1,65 g (73,6 % d.Th.)

Schmp. 147°

Benzaldehyd:

Ausbeute: 1,9 g (66,4 % d.Th.)

Schmp. 235°

60. Einwirkung von Methyl-hypobromit auf Dimethylsulfid:

0,23 g (0,01 Mol) Natrium in 15 ml abs. Methanol gelöst und unter Kühlung (Eis/NaCl) 0,5 ml Brom zugetropft. Anschließend 1,5 ml Dimethylsulfid und nach 3 Min. Rühren 1,0 ml Triäthylamin zugegeben. 1 Min. gerührt und sofort mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30% Perchlorsäure versetzt.

Ausbeute: 1,1 g (52,3 % d.Th.)

Schmp. 166°

Isolierung von Methoxy-dimethyl-sulfonium-pikrylsulfonat:

0,23 g (0,01 Mol) Natrium in 10 ml abs. Methanol gelöst

und unter Kühlung (Eis/NaCl) 0,5 ml Brom und anschließend 1,5 ml Dimethylsulfid zugetropft. 2 Min. gerührt und mit methanolischer Pikrylsulfonsäure versetzt.

Farblose Kristalle aus Methanol. Zers.-P. 168°

Ausbeute: 1,4 g (36,3 % d.Th.)

Identisches IR- und NMR-Spektrum mit der unabhängig dargestellten Probe (s.Nr.53).

61. Einwirkung von Äthyl-hypobromit auf Dimethylsulfid:

Analog Versuch Nr.60. 15 ml abs. Äthanol wurden eingesetzt.

Ausbeute: 0,9 g (40,1 % d.Th.) Schmp. 147°

Isolierung von Äthoxy-dimethyl-sulfonium-pikrylsulfonat:

Analog Nr.60 durchgeführt. 15ml abs. Äthanol wurden eingesetzt.

Farblose Nadeln aus Äthanol. Zers.-P. 175°.

Ausbeute: 0,9 g (22,5 % d.Th.)

Identisches IR-Spektrum mit der unabhängig dargestellten Probe (s.Nr.55).

62. Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3) (115):

Depolymerisierung von Cyclopentadien: 150 ml Dicyclopentadien werden im Kolben auf 190° im Ölbad erhitzt. Das entstandene Monomere wird über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) in eine mit Kältemischung (Eis/NaCl) gekühlte Vorlage destilliert. Das monomere Cyclopentadien wird im Kühlschrank aufbewahrt.

Kp. 45-50°

Reaktionsdauer: ca. 3 Stdn.

Darstellung von Cyclopentadien-Natrium^{75,76)} und Umsetzung mit Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111):

2,3 g (0,1 Mol) fein verteiltes Natrium werden unter starkem Rühren in 100 ml siedendem abs. tert. Butanol gelöst. Nach 1 Stde. scheidet sich ein Teil tert. Butylat ab. Es wird auf 40° gekühlt und 10 g (50% Überschuß) monomeres Cyclopentadien zugetropft. Das Cyclopentadien-Natrium bildet sich rasch und setzt sich im Gegensatz zum tert. Butylat als feinkristalliner Niederschlag ab. Der Hauptteil der Lösung wird dekantiert und der Rückstand mehrmals mit Petroläther (40°) gewaschen. Das isolierte Cyclopentadien-Natrium wird in 100 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen und auf 0° (Eiswasser) gekühlt. Portionsweise werden 16,9 g (0,1 Mol) Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111) zugegeben. Anschließend wird auf Zimmertemperatur erwärmt und 2 Stdn. gerührt. Der größte Teil des Lösungsmittels wird destilliert und der Rückstand in 200 ml Äther und 50 ml Wasser aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wird über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Kp. = 111°

Ausbeute: 4,1 g (44,5% d.Th.)

C_7H_8 (92,0)	Ber.	C 91,31	H 8,69
	Gef.	C 91,18	H 8,71

Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter Schutzgas (Argon) in ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt.

75) K.Ziegler, Chem.Ber. 89,434 (1956).

76) W.Hückel, Chem. Ber. 89,150 (1956).

63. Darstellung von Spiro-(2,4)-heptadien-(1,3) mit Äthylenbromid⁶⁸⁾:

Zu einer Lösung von 4,6 g Natrium in 200 ml fl. NH_3 werden bei -70° (Methanol/ CO_2) 13,2 g (0,2 Mol) monomeres Cyclopentadien getropft. Dann läßt man unter Rühren ebenfalls bei -70° 37,6 g (0,2 Mol) Äthylenbromid zutropfen. 6 Stdn. wird gerührt, NH_3 verdampft und mit 200 ml Äther und 50 ml Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über MgSO_4 getrocknet und über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) zweimal fraktioniert. $K_p=111^\circ$; $K_{p100}=57^\circ$.

Ausbeute: 7,8 g (42,4 % d.Th.)

64. Chlormethyl-methylsulfid⁶⁾:

40 g Dimethylsulfid werden in 150 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Kühlung (Eis/ NaCl) werden 50 ml SO_2Cl_2 , gelöst in 100 ml Methylenchlorid, langsam zutropfen lassen. Nach beendeter Zugabe setzt eine heftige SO_2 und HCl -Entwicklung ein. 15 Min. wird unter Kühlung gerührt und dann 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird destilliert und der Rückstand fraktioniert.

$K_p=104-105^\circ$ (Ölbad 140°)

Ausbeute: 42,7 g (68,6 % d.Th.)

65. Methylmercapto-methyl-triphenylphosphonium-chlorid⁷¹⁾

39,0 g (0,405 Mol) Chlormethyl-methylsulfid und 110 g Triphenylphosphin in 200 ml Benzol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Zers.-P. 220° ($\text{CHCl}_3/\text{Benzol}$) (Lit. $220-222^\circ$)

Ausbeute: 143,7 g (98,9 % d.Th.)

66. Darstellung von n-Butyllithium⁷⁷⁾:

Unter Schutzgas (Argon) werden in einem 500 ml Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tieftemperatur-Thermometer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr, 200 ml abs. Äther gegeben. 8,6 g Lithiumband direkt in den Kolben geschnitzelt. Dann werden ca. 30 Tropfen einer Lösung von 68,5 g (0,5 Mol) n-Butylbromid in 100 ml abs. Äther zugegeben und die Reaktionslösung mit einem Methanol/Trockeneis Bad (von annähernd -30°) auf -10° gekühlt. Wenn die Reaktion begonnen hat trübt sich die Lösung leicht und auf dem Lithium zeigen sich helle Flecken. Unter Einhaltung einer Innentemperatur von -10° wird die ätherische n-Butylbromid-Lösung gleichmäßig innerhalb von 30 Min. zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird innerhalb von 2 Stdn. auf 10° erwärmt. Die Lösung wird dekantiert und durch ein mit Glaswolle verstopft Glasrohr in einen graduierten Tropftrichter filtriert.

Die dargestellte ätherische n-Butyllithium Lösung ist nur begrenzt haltbar und der Gehalt an n-Butyllithium muß unmittelbar vor der Umsetzung durch Titration mit n/10 HCl gegen Methylorange bestimmt werden.

77) H.Gilman, I.A.Beel, C.G.Brannen, M.W.Bullock, G.E.Dunn und
.L.S.Miller, J.Amer.chem.Soc. 71, 1499 (1949).

67. Darstellung von Triphenylphosphin-methylmercapto-
-methylen⁷¹⁾ (126) und die Umsetzung mit Benzophenon:

Zu einer Suspension von 35,8 g (0,1 Mol) Methylmercapto-methyl-triphenylphosphonium-chlorid in 200 ml abs. Äther werden unter Schutzgas (Argon) 6,4 g (0,1 Mol) n-Butyllithium getropft. Unter leichtem Sieden geht das Salz in Lösung und das Triphenylphosphin-methylmercapto-methylen fällt als zitronengelber Niederschlag aus.

Gilman-Test positiv.

Zu der ätherischen Suspension von Triphenylphosphin-methylmercapto-methylen (126) werden 18,2 g (0,1 Mol) Benzophenon gegeben. 30 Stdn. wird bei Zimmertemperatur unter Schutzgas gerührt. Anschließend wird filtriert und die ätherische Lösung eingeengt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt und zur Abtrennung des restlichen Triphenylphosphinoxids wird die Mutterlauge (ca. 100 ml) mit gesättigter NH_4Cl -Lösung geschüttelt. Über MgSO_4 wird getrocknet und der Äther destilliert. Methyl-(β,β -diphenyl-vinyl-)sulfid kristallisiert aus.

Farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 73° (Lit.⁷¹⁾ 74°)

Ausbeute: 11,4 g (49,5 % d.Th.)

Gilman-Test⁷⁸⁾:

Eine Probe des Reaktionsgemisches von 0,5 ml wird mit 0,5 ml einer 1%-Lösung von Michlers Keton in trockenem Benzol versetzt. Anschließend langsam mit 1 ml Wasser hydrolysiert. Setzt man dann einige Tropfen einer 0,1% Lösung von Jod in Eisessig zu, so wird eine grünblaue Farbe beobachtet, sofern noch nicht umgesetzte organische Lithiumverbindung in der zu prüfenden

Lösung vorhanden ist.

68. 9-(Methylmercapto-methylen-)fluoren (125):

71,6 g (0,2 Mol) Methylmercapto-methyl-triphenylphosphonium-chlorid und 36 g (0,2 Mol) Fluorenol werden in einer Lösung von 4,6 g Natrium in 200 ml Methanol gegeben und 60 Stdn. bei 50° gerührt. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum eingeengt. In 150 ml Äther und 50 ml Wasser wird aufgenommen. Die ätherische Lösung wird eingeengt und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung geschüttelt. Anschließend wird die ätherische Lösung (ca. 80 ml) mit 100 ml Methanol versetzt und auf 80 ml eingeengt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt. Farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 78°. Ausbeute: 29,7 g (66,2 % d.Th.)

C ₁₅ H ₁₂ S	(224,1)	Ber.	C 80,37	H 5,55
		Gef.	C 80,21	H 5,45

69. Dimethyl-(β,β-diphenyl-vinyl-)sulfonium-fluoroborat (124):

2,2 g (0,01 Mol) Methyl-(β,β-diphenyl-vinyl-)sulfid und 1,6 g Trimethyl-oxonium-fluoroborat in 20 ml abs. Methylenchlorid kurz zum Sieden erhitzt und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Mit 70 ml Äther gefällt, den Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Farblose Kristalle aus Äthanol. Zers.-P. 184°. Ausbeute: 2,8 g (85,3 % d.Th.)

C ₁₆ H ₁₇ S	BF ₄	(328,0)	Ber.	C 58,56	H 5,21
			Gef.	C 58,00	H 5,20

70. 9-(Dimethyl-sulfonium-methylen-)fluoren (125):

2,2 g (0,01 Mol) 9-(methylmercapto-methylen-)fluoren und
1,6 g Trimethyl-oxonium-fluoroborat in 20 ml abs. Methylen-
chlorid wie unter 69. umgesetzt.

Schwachgelbe Kristalle aus Äthanol. Zers.-P. 215°.

Ausbeute: 2,3 g (70,5 % d.Th.).

$C_{16}H_{15}S$	} BF_4	(326,0)	Ber.	C 58,93	H 4,63
			Gef.	C 58,54	H 4,77

71. 5-Dimethyl-sulfonium- -pyrazolin-bromid (126):

3,4 g (0,02 Mol) Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid (111)
werden in 150 ml abs. Methanol gelöst und unter Kühlung
(Eiswasser) mit Diazomethan in 50 ml Äther (geringer Über-
schuß) versetzt. 30 Min. bei Zimmertemperatur gerührt und
anschließend mit 150 ml Äther gefällt. Der Niederschlag
wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Farblose Kristalle aus Äthanol. Zers.-P. 90-93°.

Die Substanz zersetzt sich bereits nach kurzer Zeit. Geruch
nach Methylmercaptan.

Ausbeute: 3,4 g (80,6 % d.Th.)

Tetraphenylborat: Farblose Blättchen aus Äthanol.

Zers.-P. 150°

$C_5H_{11}N_2S$	} $C_{24}H_{20}B$	(450,3)	Ber.	C 77,35	H 6,93
			Gef.	C 77,65	H 7,10

72. Thermische Zersetzung von 5-Dimethyl-sulfonium-
-4'-pyrazolin-bromid (126):

2,1 g (0,01 Mol) 5-Dimethyl-sulfonium- -pyrazolin-bromid (126)
60 Min. auf 130° erhitzt. Der Rückstand reagiert in Wasser
stark sauer. Mit wäßriger Pikrinsäure wird ein schmieriger
braungelber Niederschlag erhalten.

Gelbe Kristalle aus Wasser. Zers.-P. 159°.

Ausbeute: 0,45 g (15,1 % d.Th.)

Das isolierte Pikrat ist mit dem unabhängig dargestellten
Pyrazol-pikrat identisch.

73. 2,2-Di-äthoxycarbonyl-cyclopropyl-dimethyl-sulfonium-
hexachloroantimonat (133):

10 g 1,1-Di-äthoxycarbonyl-cyclopropan in 15 ml Methylenchlorid
gelöst und 21,6 g (0,1 Mol) Chlor-dimethyl-sulfonium-hexa-
chloroantimonat portionsweise zugegeben. 12 Stdn. bei Zimmer-
temperatur gerührt. Mit 50 ml Äther gefällt und den Nieder-
schlag abgesaugt.

Farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Äthylchlorid (4:3).

Zers.-P. 124°

Ausbeute: 14,3 g (24,6 % d.Th.)

$C_{11}H_{19}O_4S$	} $SbCl_6$	(581,6)	Ber.	C 22,71	H 3,28
			Gef.	C 22,45	H 3,30

74. Umsetzung von 2,2-Di-äthoxycarbonyl-phenyl-cyclopropan
mit Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat:

4 g 2,2 Di-äthoxycarbonyl-phenyl-cyclopropan in 5 ml

Methylenchlorid gelöst und portionsweise 6,4 g (0,015 Mol)
Chlor-dimethyl-sulfonium-hexachloroantimonat zugegeben.
6 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. 20 ml Äther zugegeben
und den Niederschlag abgesaugt.
Farblose Kristalle aus Äthylenchlorid. Zers.-P. 112° .
Ausbeute: 3 g (30,4 % d.Th.)

$C_{17}H_{23}O_4S$	} $SbCl_6$	(657,6)	Ber.	C 31,06	H 3,51
			Gef.	C 30,87	H 3,59

Die vorliegende Dissertation entstand vom Sommersemester 1968 bis zum Sommersemester 1971 im Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Jürgen Gosselck

unter dessen Leitung ich diese Arbeit anfertigte, danke ich für seine wertvollen Anregungen und seine stets wohlwollende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Fritz Kröhnke

bin ich für seine wohlwollende Unterstützung ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Dankbar bin ich weiterhin Frau E. Sauerwein für die Aufnahme der IR-Spektren sowie Herrn W. Kreiling für die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn A. Schöнке danke ich für die Durchführung der CH-Analysen.

Lebenslauf :

Am 23.5.1935 wurde ich, Werner Lutz, als Sohn des Feinmechanikers Wilhelm Lutz und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Hemmerle, in Wetzlar geboren. Von 1941 bis 1949 besuchte ich die Volksschule in Oberndorf. Anschließend begann ich meine kaufmännische Lehre bei der Firma Drahtwerk Oberndorfer Hütte, Peter Weil KG, in Oberndorf und bestand 1953 die Prüfung als Industrie-Kaufmann vor der Industrie- und Handelskammer in Wetzlar. Von 1957 bis 1960 war ich bei der Fa. Ernst Leitz GmbH, Optische Werke, in Wetzlar als Kaufmann tätig.

Im Frühjahr 1960 bestand ich als Nichtschüler das Abitur an der Liebigschule in Gießen und begann im Sommersemester 1960 mit dem Biologiestudium an der Justus Liebig-Universität in Gießen. Ab Sommersemester 1962 habe ich mit dem Chemiestudium begonnen und bestand die Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 27.6.1964. Im Sommersemester 1967 absolvierte ich den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und erhielt am 16.1.1968 das Diplom.

Von August 1966 bis April 1968 war ich wissenschaftliche Hilfskraft, seit Mai 1968 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine Akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten :

Dittmar, Endl, Ehrlich †, Fritz, Gosselck, Hanle, Herrmann, Hoffmann, Hoppe, Horn, Kröhnke, Kühnl, K. Neumann, W.P.Neumann, Scharmann, Seifert, Specker, Teske.

FOTO-DRUCK LENZ · 63 Gießen · Riegelpfad 32/Ecke Ludwigstraße
Telefon 0641 - 77449